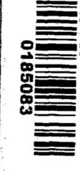


(٦)

أسس الكيمياء الفيزيائية

الدكتور/ أحمد مدحت إسلام

الدكتور/ مصطفى محمود عمارة





أسس الكيمياء الفيزيائية

دكتور أحمد مدحت إسلام
عميد كلية العلوم سابقا
وأستاذ الكيمياء بكلية العلوم
جامعة الأزهر

دكتور مصطفى محمود عمارة
أستاذ الكيمياء الفيزيائية
بكلية العلوم
جامعة الأزهر

الطبعة الأولى
١٤١٩هـ / ١٩٩٩م

ملتزم الطبع والنشر
دار الفكر العربي
٩٤ شارع عباس العقاد - مدينة نصر - القاهرة
ت: ٢٧٥٢٩٨٤ - ٢٧٥٢٩٨٤ . فاكس: ٢٧٥٢٧٣٥

٥٤١ أحمد مدحت إسلام.
أح أ س أسس الكيمياء الفيزيائية/ أحمد مدحت إسلام، مصطفى محمود عمارة. ـ القاهرة: دار الفكر العربى، ١٩٩٩.
٣١٢ ص: إيض؛ ٢٤ سم.
يشتمل على ثبت بالعناصر الكيميائية.
تدمك: ٧ ـ ١٢١٧ ـ ١٠ ـ ٩٧٧.
١ ـ الكيمياء الفيزيائية. أ ـ مصطفى محمود عمارة، مؤلف مشارك. ب ـ العنوان.

تصميم وإخراج فنى

محيى الدين فتحى الشلودى

☺☺☺☺☺☺☺☺☺☺☺☺☺☺☺

تقديم

يشتمل كتاب أسس الكيمياء الفيزيائية على أغلب المعلومات التى يحتاج إليها الدارس لهذا الفرع من فروع الكيمياء فى المراحل الجامعية الأولى فى مختلف الكليات العملية والمعاهد العلمية الأخرى المناظرة لها.

ويحتوى الكتاب على شرح واف للنظريات والقوانين التى تحكم التغيرات الفيزيائية فى حالات المادة الثلاث، وهى الحالة الغازية، والحالة السائلة، والحالة الصلبة، وذلك فى لغة عربية مبسطة. كذلك أوردنا للطالب اللفظ الأجنبى المقابل لكل مصطلح عربى حتى يسهل عليه الاطلاع على المراجع الأجنبية التى قد يحتاج إليها فى دراساته القادمة.

ويتضمن الكتاب شرحا للقوانين المختلفة للغازات، وأنواع المحاليل، وقاعدة الطور، والكيمياء الحرارية، والاتزان الكيميائى، والاتزان الأيونى وأساسيات الديناميكا الحرارية وغيرها، كما يشتمل على بعض التطبيقات للمعادلات الرياضية، وذلك عن طريق بعض الأمثلة المحلولة لمساعدة الطالب على تفهم مختلف القوانين والعلاقات القائمة بينها.

ونرجو أن يكون هذا الكتاب عونا لكل من الطالب والأستاذ، وأن يسد حاجة المكتبة العربية إلى وجود مراجع باللغة العربية فى هذا الفرع من العلم.

والله ولى التوفيق

المؤلفان



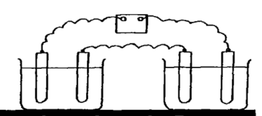
المحتويات

الموضوع	الصفحة
المكثف ـ المواد التى تساعد على تنشيط الحافـز ـ المواد التى تعمل على تثبيط الحافز ـ الحفز الذاتى ـ الإنزيمات.	
بعض الثوابت الهامة فى الكيمياء الفيزيائية	٢٨٩
أسئلة ومسائل على باب الغازات.	٢٩٠
أسئلة ومسائل على باب الحال السائلة	٢٩٢
أسئلة ومسائل على باب الحالة الجامدة	٢٩٣
أسئلة ومسائل على باب المحاليل	٢٩٤
أسئلة ومسائل على باب الخواص المترابطة	٢٩٥
أسئلة ومسائل على باب الكيمياء الحرارية	٢٩٦
أسئلة ومسائل على باب الديناميكا الحرارية	٢٩٨
أسئلة ومسائل على باب الاتزان الكيميائى	٣٠٠
أسئلة ومسائل على باب الاتزان الأيونى	٣٠٢
أسئلة ومسائل على باب الكيمياء الكهربائية	٣٠٤
أسئلة ومسائل على باب الكيناتيكية الكيميائية	٣٠٦
العناصر الكيميائية	٣٠٩

الباب الأول

الحالة الغازية للمادة

The Gaseous State of Matter



توجد المادة على هيئة حالات ثلاث، هى الحالة الغازية، والحالة السائلة، والحالة الجامدة أو الصلبة.

وتتوقف الحالة التى توجد عليها المادة على عاملين رئيسيين هما الضغط ودرجة الحرارة، ومثال ذلك أن الماء يكون على هيئة جليد فى درجات الحرارة المنخفضة، ويوجد على هيئة سائل فى درجات الحرارة المتوسطة، ويكون على هيئة بخار أو غاز فى درجات الحرارة العالية.

وتتميز الحالة الغازية للمادة بأن جزيئات الغازات تكون بعيدة بعضها عن بعض مما يقلل من قوى التجاذب بينها، وهى شديدة الحساسية لكل تغير فى الضغط أو فى درجات الحرارة، وتتحرك جزيئاتها فى حركة عشوائية وبسرعات عالية جدا بحيث تشغل أى حيز توضع فيه مهما كانت قلة عدد جزيئات الغاز، ويعتبر حجم الغاز هو حجم الإناء الموجود فيه.

وتنقسم الغازات إلى نوعين، النوع الأول منها يعرف باسم الغازات المثالية "Ideal Gases" وهى الغازات التى تتبع مجموعة قوانين الغازات فى ظروف قياسية واسعة المدى. ويعرف النوع الثانى من الغازات باسم الغازات الحقيقية "Real Gases"، وهى الغازات التى تتبع قوانين الغازات فى ظروف محددة من الضغط ودرجة الحرارة، وغالبا ما يكون ذلك عند الضغوط المنخفضة وعند درجات الحرارة العالية، وهى تحيد عن هذه القوانين تحت الضغوط العالية وعند درجات الحرارة المنخفضة.

وتتشابه جميع الغازات فى سلوكها، وفى عدم وجود شكل ثابت أو حجم معين لها، وهى تتصف بصغر كثافتها وقلة لزوجتها مما يؤدى إلى سهولة انتشارها وقدرتها على ملء الفراغ أو الإناء الحاوى لها.

وقوة التجاذب بين جزيئات الغازات تكاد لا تذكر، وتـعتبر مهملة تقريبا، ويمكن لجميع الغازات أن يمتـزج بعضها ببعض امتزاجا تامـا ولا يكون بينها حدود فاصلة وهى لذلك تكون معا مخاليط متجانسة.

قوانين الغازات:

تتميز الغازات بحـساسية حجومها للتغـيرات التى تحدث فى درجة الحرارة أو فى الضغوط الواقع عليها، وتحكم هذه التغيرات قوانين خاصة تعرف باسم قوانين الغازات، وتنطبق هذه القوانين تماما على ما يعرف بالغاز المثالى ولكنها تنطبق فى حدود معينة على الغازات الحقيقية.

وبالنسبة للمتغيرات الثـلاثة، وهى الضغط، ودرجة الحرارة، والحجم، فإنه يلزم إبقاء واحد منها ثابتـا حتى يمكن استنباط تأثير المتغـير الثانى على المتغير الثـالث، وفيما يلى وصف للقوانين التى تبين سلوك الغاز تجاه هذه المتغيرات.

قانون بويل Boyle's Law:

توصل العـالم الإنجليزى روبرت بويـل عام ١٦٦٢م إلى هذا القـانون من بعض التجارب الـتى كان يجريها على الغـازات، وهو يبين العلاقة بين حجم الغـاز والضغط الواقع عليه عند ثبات درجة الحرارة.

وينص قـانون بويل على أنه: «عند ثبات درجـة الحرارة، يتنـاسب حجم مـقدار معين من الغاز مع الضغط الواقع عليـه تناسبا عكسيا»، ويمكن التعبيـر عنه رياضيا كما يلى:

عند ثبات درجة الحرارة فإن $V \propto \frac{1}{P}$

أو $PV = K$

حيث V هى حجم الغاز، وP ضغط الغاز، وK ثابت.

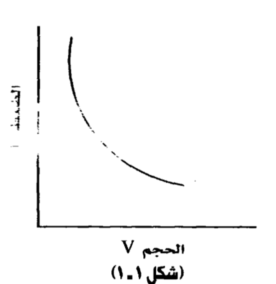
أى أن حاصل ضرب قيمة حجم الغاز فى ضغطه يساوى مقدارا ثابتا بشرط ثبات درجة الحرارة.

ويمكن تمثيل قـانون بويل بالشكل رقم (١ ـ ١)، ويمثل هذا المنحنى التغيـر المثالى لحـجم الغاز مع ضـغطه عند ثبات درجـة الحرارة. ويـطلق على الغاز الذى يتـبع هذه العلاقة اسم الغاز المثالى Ideal Gas.

وإذا فرضنا أننا بدأنا بكتلة معينة من الغاز حجمها V_1، وضغطها P_1، ثم تغيرت حالة هذه الكتلة الغازية من الحجم V_1 إلى الحجم V_2 بسبب تغير الضغط من P_1 إلى P_2، فإنه طبقا لقانون بويل

$$P_1V_1 = P_2V_2 = K$$

بشرط ثبات درجة الحرارة في أثناء هذا التغير.



(شكل ١-١)

قانون شارل Charle's Law:

تتمدد جميع المواد عند تسخينها، ويتفاوت هذا التمدد من مادة إلى أخرى، ولكن هذا التمدد يكون ملحوظا بصفة خاصة في حالة الغازات.

وفي عام ١٧٨٧م وضع العالم الفرنسي «شارل» قانونا يعبر عن تغير حجم الغاز مع درجة الحرارة عند ثبات الضغط. وينص قانون شارل على أنه: «عند ثبات الضغط يتناسب حجم كتلة معينة من الغاز تناسبا طرديا مع درجة الحرارة المطلقة».

وقد توصل إلى نفس النتيجة عالم فرنسي آخر هو «جاي لوساك»، ولذلك يسمى هذا القانون أحيانا بقانون شارل وجاي لوساك.

ويعبر هذا القانون رياضيا كما يلي:

$$V \propto T$$

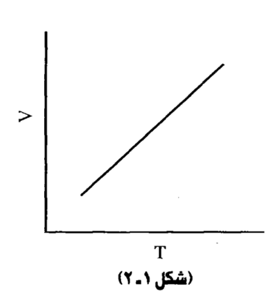
$$\therefore \quad \frac{V}{T} = K \text{ أو } V = KT$$

كما يمكن تمثيله بالرسم البياني الموضح في (شكل ٢) حيث V = حجم كتلة معينة من الغاز، أي أن كتلة الغاز ثابتة، T = درجة الحرارة المطلقة، K = ثابت يعتمد على كل من ضغط الغاز وكتلته.

ويمكن أن يأخذ قانون شارل الصورة التالية:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} = K$$

ويتـــضح من ذلـك أن المنحنـى الذى نحـصل عليه بـرسم قيم الحـجم (V) مقـابل درجات الحـرارة المطلقة (T) يكون عـبارة عن خط مستقيم كما فى (شكل ١ ـ ٢).



(شكل ١ ـ ٢)

ومن الناحيـة النظرية طبقا لهـذا القانون فإن حجم أى غـاز يصبح مساويا للصـفر عند درجة الحرارة المطلقة (- ٢٧٣ْ م)، إلا أن الغاز تحت هذه الظروف يحـيـد كثـيـرا عن السلوك المثـالى، وغالبـا ما يـتحـول إلى سائل، وقـد يتجمـد إلى مادة صلبة قبل أن تنـخفض درجة حرارته إلى هذه الدرجة.

قانون الحجم الثابت:

إذا سخن حجم مـعين من الغاز فى إناء مغلق، فإن حجم هذا الغاز لن يـتغير، ولكن جزيئات هذا الغاز سوف تزداد حركتها بارتفاع درجة الحرارة، وبالتالى تزداد شدة ضرباتها على جدار الإناء، ويعنى ذلك أن ضغط الغاز سوف يزداد بارتفاع درجة الحرارة ما دام حجم هذا الغاز يظل ثابتا.

ويعبر عن قانون الضغط Law of Pressure كما يلى:

«يتناسب ضغط كتلة معينة من الغاز تناسـبا طرديا مع درجة حرارتها المطلقة عند ثبات الحجم» ويعبر عنه رياضيا:

$$P \propto T$$

أو

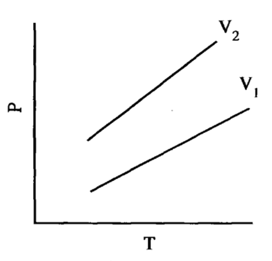
$$\frac{P}{T} = K$$

حيث K ثابت الغاز لحجم معين منه ويتغير بتغير حجم الغاز عند درجات حرارة مختلفة ويمكن كتابة هذه العلاقة:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

وترسم العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبات الحجم على هيئة خط مستقيم كما فى الشكل رقم (١ ـ ٣) وكل خط فى المنحنى (Isochore) له ميل معين، ويكون الميل أقل عندما يكون حجم الغاز أكبر (V_1 أكبر من V_2).

وجدير بالذكـر أن أول من وضع هذه العلاقة العالم أمونتونس عام ١٧٠٣م.



(شكل ١-٣)

القانون العام للغازات:

يمكن الجـمع بين المتـغيـرات الثـلاثة، وهى الحـجم والضـغط ودرجـة الحـرارة فى قـانون واحـد يعـرف باسـم القـانون العـام للغـازات، وتعرف المعـادلة الخاصـة به باسم المعادلة العامة للغازات.

وإذا فرضنـا أن لدينا كمـية معـينة من غاز مـا وكانت فى حـالتهـا الابتدائيـة درجة حرارتها T_1، وضغطها P_1، وحجمها V_1، ثم تغيرت حالتها إلى حالة ثانية كانت فيها درجة حرارتها T_2، وضغطها P_2، وحجمها V_2، فإن هذا التغير يمكن أن يحدث على خطوات كما يلى:

أولا: إذا ثبتت درجة حرارة هذا الغاز عند T_1، وتغير الضغط الواقع عليه من P_1 إلى P_2، فإنه تبعـا لقانون بويل سوف يتغيـر حجم الغاز من V_1 إلى V_X (ينكمش الحجم)، أى أن:

$$P_1V_1 = P_2V_X \qquad \therefore\ V_X = \frac{P_1V_1}{P_2}$$

ثانيا: إذا ظل ضغط الغاز ثابتا عند P_2، وزادت درجة حرارته، فإنه طبقا لقانون شارل سوف يتغير الحجم من V_X إلى V_2 عند تغير درجة الحرارة من T_1 إلى T_2.

$$\therefore\ \frac{V_X}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{أو} \quad V_X = \frac{T_1V_2}{T_2}$$

وبالتعويض فى هذه المعادلة الأخيرة بقيمة V_X فى المعادلة السابقة تصبح

$$\frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{T_1V_2}{T_2}$$

أى أن

$$P_1V_1T_2 = P_2V_2T_1$$

وتصبح منها $\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} = K$

وتعرف هذه المعادلة باسم المعادلة العامة للغازات حيث K ثابت بالنسبة لأى كمية من الغاز.

ثابت الغاز The Gas Constant:

يمكن كتابة المعادلة السابقة على الهيئة التالية:

$$P V = K T$$

وتعتمد قيمة هذا الثابت K على عاملين هما:

١ ـ كمية الغاز المستخدمة.

٢ ـ الوحدات المستعملة للتعبير عن المتغيرات الثلاثة وهى الضغط والحجم ودرجة الحرارة.

ومن الملاحظ أنه عند ثبات درجة الحرارة T، وكذلك ثبات الضغط P، فإن أى زيادة فى كمية الغاز المستخدم تتبعها زيادة فى حجم هذا الغاز، وبالتالى زيادة فى قيمة الثابت K.

ويتضح من ذلك أن قيمة الثابت K تتناسب طرديا مع عدد مولات الغاز المستخدمة عند ثبات كل من الضغط P ودرجة الحرارة T، ولكن هذا الثابت لا يعتمد على طبيعة الغاز.

أى أن $K \propto n$

أو $K = n R$

حيث n هى عدد المولات المستخدمة من الغاز، وR هو الثابت العام للغازات، ومن الواضح أن حجم الغاز ما هو إلا دالة خطية لدرجة الحرارة المطلقة عند ثبات الضغط كما هو مبين فى (شكل ١ ـ ٢) الذى يمثل العلاقة بين حجم الغاز V، ودرجة الحرارة المطلقة (T) عند ثبات الضغط، ويوضح الشكل رقم (١ ـ ٤) حدوث التغير فى الحجم تتغير درجة

(شكل ١ـ٤)

الحرارة المطلقة عند ضغطين ثابتين P_1، P_2، ولذلك فإن قيمة الثابت K تختلف باختلاف قيمة الضغط، ويلاحظ وجود خط مستقيم لكل قيمة من قيم الضغط، وكل خط في هذه الحالة يعرف باسم «الأيزوبار» "Isobar"، ولكل منهما ميل تقل قيمته مع انخفاض الضغط (P_1 أقل من P_2).

إيجاد قيمة الثابت العام للغازات:

يعرف R باسم الثابت العام للغازات؛ لأن قيمته تكون ثابتة بالنسبة لجميع الغازات. ويمكن كتابة المعادلة العامة للغازات PV = n RT وعند استخدام واحد مول، أي واحد جرام جزيء من الغاز تصبح:

$$P V = R T$$

وتعطي هذه المعادلة العلاقة بين المتغيرات P، V، T، n، لهذا فهي تسمى «بمعادلة الحالة» "Equation of State"، وإذا فرضنا أن قيم كل هذه المتغيرات معلومة لنا، فإنه يمكن إيجاد قيمة الثابت R، حيث:

$$R = \frac{PV}{T \times n} \quad \text{أو} \quad R = \frac{\text{الحجم} \times \text{الضغط}}{\text{درجة الحرارة المطلقة} \times \text{عدد المولات}}$$

وبما أن الضغط هو القوة على وحدة المساحة

$$\therefore \quad R = \frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}} \times \frac{\text{الحجم}}{\text{درجة الحرارة المطلقة} \times \text{عدد المولات}}$$

$$= \frac{\text{القوة}}{(\text{الطول})^{2}} \times \frac{(\text{الطول})^{3}}{\text{درجة الحرارة المطلقة} \times \text{عدد المولات}}$$

$$= \frac{\text{الطاقة (الشغل)}}{\text{درجة الحرارة المطلقة} \times \text{عدد المولات}} = \text{Energy } K^{-1} \text{ mol}$$

ويمكن حساب القيمة العددية للثابت R من المعادلة PV = n R T بالتعبير عن الضغط بالجو، عند استخدام واحد مول من الغاز (n = 1) واعتبار أن حجم هذه الكمية من الغاز عند درجة الصفر المئوي، أي عند ٢٧٣,١٥ْ مطلقة يساوي ٢٢,٤١٤ لترا.

$$\therefore \quad R = \frac{PV}{nT}$$

$$= \frac{\text{١ (جو)} \times \text{(لتر) ٢٢,٤١٤}}{\text{(مول) ١} \times \text{٢٧٣,١٥}} = \text{٠,٠٨٢١}$$

أى أن R = ٠,٠٨٢١ لتر ـ جو ـ K^{-1} مول$^{-١}$

= ٨٢,١ سم^{٣} ـ جو ـ K^{-1} مول$^{-١}$

وجدير بالذكر أن قيمة الثابت R تتغير بتغير الوحدات المعبرة عن الحجم والضغط، فإذا عبرنا عن الضغط بوحدة «النيوتن» على المتر المربع، وعن الحجم بالمتر المكعب، فإن قيمة R تصبح كما يلى:

الضغط P = ١٠١٣٢٥ Nm^{-2}

و n = ١ مول

و V = ٠,٠٢٢٤١٤ متر^{٣} (١ لتر = ١٠$^{-٣}$ متر^{٣})

$$\therefore \quad R = \frac{\text{٠,٠٢٢٤١٤} \times \text{١٠١٣٢٥}}{\text{١} \times \text{٢٧٣,١٥ مول}} = \text{٨,٣١٤٣}$$

$\therefore$ R = ٨,٣١٤٣ $Nm\,K^{-1}\,mol^{-1}$

= ٨,٣١٤٣ $J\,K^{-1}\,mol^{-1}$

حيث واحد J (چول) = Nm

ونظرا لأن كل سعر حرارى يكافئ شغلا قدره ٤,١٨ چول

$$\therefore \quad R = \frac{\text{٨,٣١٤٣}}{\text{٤,١٨}} = \text{١,٩٨٧} \quad Cal\,K^{-1}\,mol^{-1}$$

أى R ≅ ٢ كالورى لكل درجة مطلقة لكل مول.

وفيما يلى بعض الأمثلة على استخدام المعادلة العامة للغازات فى حساب قيم الحدود الموجودة بها:

مثال (١):

إذا كان لدينا ٤٦٢ سم³ من غاز عند درجة حرارة ٣٥س، ضغط قدره ١,١٥ جو. احسب حجم هذا الغاز عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة (ضغط ١ جو، وعند درجة الصفر المئوى).

الحل: P_1 = ١,١٥ جو ، P_2 = ١,٠ جو

T_1 = ٢٧٣ + ٣٥ = ٣٠٨ K،

T_2 = ٢٧٣ K،

V_1 = ٤٦٢ سم³ ، V_2 = س ؟

بتطبيق المعادلة

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$\therefore \quad \frac{١,١٥ \times ٤٦٢}{٣٠٨} = \frac{١ \times V_2}{٢٧٣}$$

∴ V_2 = ٤٧١ سم³ .

مثال (٢):

احسب ضغط ٠,٢٥ مول من غاز النتروچين (N_2) الذى يشغل حجما مقداره ١٠ لتر عند ١٠٠° س.

الحل: P = س ؟ ، V = ١٠ لتر

n = ٠,٢٥ مول ، T = ٢٧٣ + ١٠٠ = ٣٧٣ K

وبتطبيق المعادلة العامة للغازات

$$P V = n R T$$

∴ p × ١٠ = (٠,٢٥) (٠,٠٨٢١) (٣٧٣)

∴ P = ٠,٧٦٦ جو.

مثال (٣):

احسب عدد مولات غاز أول أكسيد الكربون CO الذى يشغل حجما مقداره ٥٠٠ سم³ عند درجة ٥٠° س، وضغطه يساوى ١,٥ جو.

الحل: P = ١,٥ ، V = ٥٠٠ سم^{3} = ٠,٥ لتر

T = ٢٧٣ + ٥٠ = ٣٢٣ K،

n = س ؟

من المعادلة $PV = nRT$

$$n = PV / RT$$

$$\therefore n = \frac{(١,٥)(٠,٥)}{(٠,٠٨٢١)(٣٢٣)} = ٠,٠٢٨٣ \text{ مول}$$

مثال (٤):

احسب الحجم الذى يشغله عشرة كيلوجرامات من غاز ثانى أكسيد الكربون CO_2 عند ٢٧° س وضغط ٢ جو.

الحل: حيث إن $n = \frac{\text{الوزن بالجرام}}{\text{الوزن الجزيئى}}$

$\therefore$ عدد مولات $CO_2 = \frac{١٠}{٤٤}$

وبالتعويض فى المعادلة:

$$PV = nRT = (g / M) RT$$

$$\therefore V = \frac{٣٠٠ \times ٠,٠٨٢١ \times ١٠}{٢ \times ٤٤} = ٢,٨ \text{ لتر}$$

مثال (٥):

احسب كثافة غاز النشادر NH_3 عند ١٠٠° س وضغط ١,١٥ جو.

الحل: الوزن الجزيئى للنشادر = ١٤ + ٣ = ١٧ جم/ مول

T = ٢٧٣ + ١٠٠ = ٣٧٣ K،

P = ١,١٥ جو

باستخدام المعادلة $PV = (g / M) RT$

$$= \frac{d\,V\,RT}{M}$$

حيث الوزن $d \times V = g$ (الكثافة)

$\therefore$ $PM = d\,R\,T$

$\therefore$ الكثافة $(d) = \frac{PM}{RT} = \frac{١٧ \times ١,١٥}{٠,٠٨٢١ \times ٣٧٣} = ٠,٦٣٨$ جم / لتر

مثال (٦):

احسب كثافة غاز الفلور F_2 بوحدات جم/ لتر عند درجة حرارة ٢٧ْ س وضغط ٧٠٠ مم زئبق.

الحل: الوزن الجزيئى للفلور = ٣٨

وبما أن $d = \frac{PM}{RT}$ ، $p = \frac{٧٠٠}{٧٦٠}$

$\therefore$ الكثافة $= \frac{(٧٦٠ \ / \ ٧٠٠) \times ٣٨}{٠,٠٨٢١ \times ٣٠٠} = ١,٤٢$ جم/ لتر

مثال (٧):

احسب الوزن الجـزيئى لغاز وزنه ١٠ جم ويشغل حـجما مقـداره ٢,٨ لتر عند ٢٧ْس وضغط ٢ جو.

الحل: $P\,V = (g/ M)\,R\,T$

$\therefore$ الوزن الجزيئى $M = \frac{g\,RT}{PV}$

$$= \frac{٣٠٠ \times ٠,٠٨٢١ \times ١٠}{٢,٨ \times ٢} = ٤٤ \text{ جم / مول}$$

قانون أفوجادرو Avogadrow's Law:

ينص قانون أفوجادرو على أن جمـيع الغازات المثالية التى تتكون من نفس العدد من المولات (الجرامات الجزيئية) تشغل حجـوما متساوية تحت ظروف واحدة من الضغط ودرجة الحرارة.

وقد لوحظ بالتجربة أن الغازات المثالية التى تتبع كل من قانون بويل وقانون شارل، عند الضغوط المنخفضة، أن المول الواحد من كل هذه الغازات يشغل حجما مقداره ٢٢,٤١٤ لترا، وأن المول الواحد من كل غاز من هذه الغازات يحتوى على نفس العدد من الجزيئات، أى يحتوى على ٦,٠٢٣ × ١٠^٢٣ من الجزيئات، ويعرف هذا العدد باسم عدد أفوجادرو، ويرمز له بالرمز (N_A).

مثال (٨):

احسب كتلة النتروچين N_2 عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة حيث P = ٧٦٠ مم زئبق، T = ٢٧٣ مطلقة.

الحل: كتلة النتروچين = الوزن الجزيئى مقسوما على عدد أفوجادرو

$$= \frac{٢٨}{٦,٠٢٣ \times ١٠^{٢٣}} = ٤,٦٥ \times ١٠^{-٢٣} \text{ جم.}$$

قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures:

يتعلق هذا القانون بسلوك خليط الغازات، وقد وضعه دالتون عام ١٨٠١م. وعند خلط غازين أو أكثر لا يتفاعلان معا، فى إناء واحد، فإن كل من هذه الغازات يكون له ضغط جزئى مساو لضغطه لو أنه شغل هذا الحجم بمفرده، ويكون الضغط الكلى للخليط مساويا لمجموع الضغوط الجزئية لهذه الغازات، أى أن:

$$P_{total} = P_1 + P_2 + P_3 \ldots\ldots + P_n$$

حيث P_1، P_2، P_3 هى الضغوط الجزئية للغازات المكونة للخليط.

وينطبق قانون دالتون تماما على الغازات المثالية التى لا يتفاعل بعضها مع بعض، أما بالنسبة للغازات الحقيقية "Real Gases" فيحدث حيود طفيف عن هذا القانون بسبب حدوث نوع من التجاذب بين جزيئاتها.

وإذا فرضنا أن لدينا خليطا من عدة غازات لا تتفاعل كيميائيا مع بعضها البعض، وأنها تشغل إناء حجمه V، وأن عدد المولات من كل غاز هى n_1، n_2، n_3، وأن درجة الحرارة هى T. فإذا شغل كل غاز الحجم V بمفرده، فإنه يمكن تحديد الضغط الجزئى لكل غاز من العلاقة التالية:

$$P_1 = n_1 (RT / V) \qquad \text{(أ)}$$

$$P_2 = n_2 (RT / V) \qquad \text{(ب)}$$

$$P_3 = n_3 (RT / V) \qquad \text{(جـ)}$$

∴ الضغط الكلى للخليط

$$P_{Total} = n_1 (RT / V) + n_2 (RT / V) + n_3 (RT / V)$$

$$= (n_1 + n_2 + n_3) (RT / V)$$

$$= n_i (RT / V) \qquad \text{(د)}$$

حيث $n_i = n_1 + n_2 + n_3.$

وبقسمة المعادلات الثلاث الأولى (أ)، (ب)، (جـ) على المعادلة الأخيرة (د) نجد أن:

$$P_1 = \frac{n_1}{n_i} P_{Total}$$

$$P_1 = \frac{n_2}{n_i} P_{Total}$$

$$P_1 = \frac{n_3}{n_i} P_{Total}$$

ويطلق على كل من القيم n_1 / n_i ،n_2 / n_i ،n_3 / n_i اسم الكسر المولى للغاز "Mole Fraction"، ويمكن أن نرمز لها على الترتيب بالرمز X_3 ،X_2 ،X_1 وتصبح عندئذ المعادلات السابقة:

$$P_1 = X_1 P_T \quad ، \quad P_2 = X_2 P_T \quad ، \quad P_3 = X_3 P_T$$

ويعنى ذلك أن الضغط الجزئى لأى غاز من الغازات المكونة للخليط يساوى الكسر الجزئى أو الكسر المولى لهذا الغاز مضروبا فى الضغط الكلى للخليط (P_T).

مثال (٩):

احسب الضغط الجزئى لغاز الأكسچين فى خليط من ٤٠ جم أكسچين، و ٤٠جم هليوم، علما بأن الضغط الكلى لهذا الخليط الغازى هو ٠,٩ جو.

الحل: الوزن الجزيئى للأكسچين = ٣٢

عدد مولات الأكسچين (n_{O_2}) = $\frac{٤٠}{٣٢}$ = ١,٢٥ مول

الوزن الذرى للهليوم = ٤

عدد مولات الهليوم (n_{He}) = $\frac{٤٠}{٤}$ = ١٠ مول

الكسر الجزئى (المولى) للأكسجين $\chi_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{He} + n_{O_2}}$

$\therefore \chi_{O_2} = \frac{١,٢٥}{١٠ + ١,٢٥} = \frac{١,٢٥}{١١,٢٥} = ٠,١١٢$

الضغط الجزئى للأكسجين $P_{O_2} = (\chi_{O_2})\ (P_T)$

حيث P_T الضغط الكلى للخليط وقيمته ٠,٩ جو

$\therefore P_{O_2} =$ ٠,١١٢ × ٠,٩ = ٠,١٠١ جو

ويمكن أيضا حساب الضغط الجزئى للهليوم كما يلى:

$P_{He} =$ ٠,٩ − ٠,١٠١ = ٠,٧٩٩ جو

قانون جراهام للانتشار Graham's Law of Diffusion:

كل الغازات لها القدرة على الانتشار وملء الفراغ الذى توجد فيه، وإذا كان لدينا مخبارين يمتلئ أحدهما بغاز الكلور، ويمتلئ الثانى بالهواء، ثم قلبنا مخبار الكلور على مخبار الهواء، فإننا نجد بعد فترة أن لون المخبارين قد أصبح مائلا للخضرة دليلا على انتشار الغازين أحدهما فى الآخر.

وقد لاحظ جراهام عام ١٨٢٩م أن انتشار الغاز لا يعتمد على الجاذبية، ولكنه يعتمد على كثافة كل غاز، وأن الغازات تنتشر بمعدل يتناسب مع الجذر التربيعى لكثافتهما تناسبا عكسيا.

فإذا فرضنا أن (r) هى معدل الانتشار، وأن (d) كثافة الغاز، فإنه يمكن التعبير عن ذلك رياضيا كما يلى:

$$r = 1 / \sqrt{d}$$

وإذا كان لدينا غازان معدل انتشارهما r_1، r_2، وكثافتهما هى d_1، d_2 على الترتيب، فإنه يمكن صياغة القانون كما يلى:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{d_2}}{\sqrt{d_1}}$$

وبما أن الكثافة تتناسب تناسبا طرديا مع الوزن الجزيئى للغاز، فإنه يمكن صياغة هذه المعادلة كما يلى:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

حيث M_1، M_2 الوزن الجزيئى لكل غاز.

وقد استخدم قانون جراهام فى فصل النظائر، وبعض المخاليط الغازية الأخرى، فقد استخدم فى فصل يورانيوم ٢٣٥، ويورانيوم ٢٣٨ لتحضير وقود المفاعلات النووية نظرا لأهمية العنصر الأول يورانيوم ٢٣٥ كعنصر قابل للانشطار.

مثال (١٠):

احسب النسبة بين سرعتى انتشار غازى الهدروچين والأكسچين، علما بأن الأوزان الجزيئية لهذين الغازين ٢، ٣٢ على الترتيب.

الحل: بما أن

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

$$\therefore \quad \frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{32}}{\sqrt{2}} = \sqrt{16} = 4$$

أى أن معدل سرعة انتشار غاز الهدروچين أكبر من سرعة انتشار غاز الأكسچين بمقدار أربع مرات.

ومن الملاحظ أن سرعة انتشار غاز ما تتناسب عكسيا مع الزمن اللازم لهذا الغاز كى يقطع مسافة معينة، ويعنى ذلك أن الغاز الذى يكون زمن انتشاره أكبر، تكون سرعة انتشاره أقل، ويمكن إعادة صياغة القانون كما يلى:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{\sqrt{d_2}}{\sqrt{d_1}} = \frac{t_2}{t_1} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

حيث t_1، t_2 تمثل كل منهما الزمن اللازم لانتشار كل غاز على الترتيب.

أى أن $\quad r_2 \propto \frac{1}{t_2} \quad$ ، $\quad r_1 \propto \frac{1}{t_1}$

النظرية الحركية للغازات Kinetic Theory of Gases

يتشابه سلوك الغازات فى كثير من الأشياء، ولشرح هذا السلوك فقد أعلن «بيرنولى» عام ١٧٣٨م النظرية الحركية التى تنص على أن الغاز، أيا كان نوعه، يتكون من عدد كبير من الجزيئات فى حركة دائمة فى الفراغ. ويعد بيرنولى أول من استنتج أن ضغط الغاز إنما ينشأ عن ضربات جزيئاته على جدار الإناء الحاوى له.

وتعتبر هذه النظرية الأساس الذى استخدمه «كلاوزياس» لاشتقاق المعادلة الحركية، كما أنه برهن معظم قوانين الغاز عام ١٨٥٧م، وقد اعتبرت هذه النظرية فيما بعد مجالا للدراسات التى قام بها كل من «ماكسويل»، و«بولتزمان»، و«فان درفالس».

وتتلخص الفروض الأساسية لهذه النظرية فيما يلى:

١ ـ يتكون الغاز من عدد كبير من جسيمات صغيرة تعرف بالجزيئات، والحجم الفعلى لهذه الجزيئات صغير جدا؛ حتى إنه يمكن إهماله بالمقارنة بحجم الإناء.

٢ ـ هذه الجزيئات فى حركة دائمة، وهى تتحرك فى جميع الاتجاهات الممكنة وتسير فى خطوط مستقيمة بسرعات كبيرة، ويتغير اتجاه مسار الجزىء عند اصطدامه بجزىء آخر، أو عندما يصطدم بجدار الإناء.

٣ ـ قوى التجاذب بين هذه الجزيئات ضعيفة جدا، ولا يمكن إدراكها، وبذلك يمكن إهمالها.

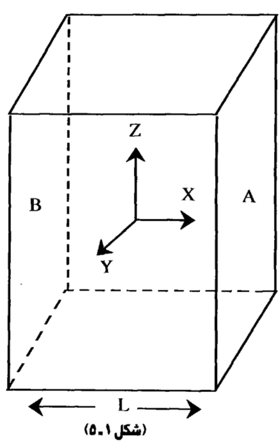
٤ ـ جزيئات الغاز كروية الشكل وعالية المرونة، ولكن الاصطدامات التى تحدث بينها تكسب الغاز نوعا من الطاقة تعرف بالطاقة الحركية "Kinetic Energy"، وعند اصطدام جزيئين معا فإن أحدهما يكتسب طاقة حركية، على حين يفقد الجزىء الآخر كمية من الطاقة مساوية للطاقة التى اكتسبها الجزىء الأول.

٥ ـ ينتج الضغط نتيجة لاصطدام الجزيئات المتواصل على السطوح الداخلية للإناء، ويعرف بالضغط الكلى للغاز.

٦ ـ يتناسب متوسط الطاقة الحركية لكل جزيئات الغاز تناسبا طرديا مع درجة الحرارة المطلقة، وأى زيادة فى درجة حرارة الغاز تؤدى إلى زيادة سرعة جزيئاته مما يؤدى إلى زيادة عدد ضربات هذه الجزيئات على جدار الإناء فى الثانية الواحدة، وتتسبب بذلك فى زيادة ضغط الغاز.

المعادلة الحركية للغازات:

يمكن بناء على الفروض السابقة إيجاد علاقـة تربط بين ضغط الغاز المثالى وكتلته وسرعة جـزيئاته. وإذا فرضنا أن لدينا مكعبا به عـدد من الجزيئات (n) وكتلة كل منها (m)، وسرعتـه (c)، فإنه بالرغم من أن الجـزيئات تتحـرك فى حركات عشـوائية فى جمـيع الاتجـاهات، إلا أنه يمكن تحليل السـرعة (c) لهذه الجـزيئات فى أى لحظة فى ثلاثة اتجاهات محورية (Z، Y، X) متعـامدة على بعضها البعض، كـما هو مبين فى (شكل ١ ـ ٥).



(شكل ١ـ٥)

وإذا رمزنا إلى سرعة الجزيئات فى الاتجاهات الثلاث بالرموز (u, v, w) فإن جذر متوسط مربع السرعة "Root Mean Square Velocity" (c^2) يصبح كما يلى:

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

إذا تصورنا أن أحد الجزيئات قد اصطدم بجدار المكعب (A) فى اتجاه المحور (X) بسرعة قدرها (u)، وبفرض أن عمليـة الاصطدام عملية مرنة، فـإن هذا الجزىء سوف يرتد بنفس سرعته السابقة مع عكس إشارتها، أى (- u)، وعلى ذلك تصبح كمية تحرك هذا الجزىء قـبل اصطدامه بالسطح (A) فى اتجاه المحور (X) مساوية (mu)، وتصبح

كميـة تحركه بعد الاصطدام فى عكس الاتجـاه لنفس المحور (X) مساوية (- mu) حيث (m) تساوى كتلة الجزىء.

ويتـرتب على ذلك أن التغـير فى كـميـة تحرك الجـزىء فى كل اصطدام له على السطح (A) كما يلى:

$$mu - (- mu) = 2\ mu \quad Kg\ ms^{-1}$$

ولكى يعود هذا الجـزىء للاصطدام بالسطح (A) مرة أخرى، يجـب أن يتحرك إلى السطح المقابل (B) ثم يعود إلى (A)، أى يقطع المسافة بيـنهما ذهابا وإيابا، أى أن الجزىء سوف يقطع مسافة قدرها 2 L فى كل اصطدام.

ويصبح بذلك عدد الاصطدامات على السطح (A) فى كل ثانية مساويا $\frac{u}{2L}$ ، ولهذا سيكون التـغير فى كمية التـحرك لكل ثانية بالنسبة لهذا الجـزىء وبالنسبة للسطح الواحد فى الذهاب:

$$2\ mu \times \frac{u}{2L} = \frac{m\,u^2}{L} \quad Kg\ ms^{-1}$$

وعند الإياب سوف يتعرض السطح (B) المقابل للاصطدام بحيث يصبح التغير فى كمية التحـرك لكل ثانية لنفس الجزىء هو $\frac{m\,u^2}{L}$ ، وبالتالى فإن معدل التغـير فى كمية التحرك لكل ثانية للجـزىء الواحد على السطحين المتقابلين (A، B) على طول المحور (X) هو:

$$\frac{m\,u^2}{L} + \frac{m\,u^2}{L} = \frac{2\,m\,u^2}{L}$$

ويمكن بالمثل حسـاب التغيـر فى كمية التـحرك لنفس الجزىء فى اتجـاه المحورين الآخرين (Z، Y) ويساوى على الترتيب:

$$\frac{2\,m\,v^2}{L} \quad ، \quad \frac{2\,m\,w^2}{L}$$

ويصبح التغير الكلى فى كمية التحرك بالنسبة للأوجه الستة للمكعب كما يلى:

$$\frac{2\,m\,u^2}{L} + \frac{2\,m\,v^2}{L} + \frac{2\,m\,w^2}{L} = \frac{2\,m}{L}\,(u^2 + v^2 + w^2)$$

$$= \frac{2\,m\,c^2}{L}\ \text{newtons}$$

وطبقا لقانون نيوتن للحركة فإن معدل التغير فى كمية التحرك يكون مساويا للقوة المؤثرة، وبما أن القوة الناتجة من ضربات جزىء واحد هى $2\,m\,c^2/L$، فإن مجموع القوى الناتجة من عدد (n) من الجزيئات يصبح:

$$\frac{2\,m}{L}\,(c_1^2 + c_2^2 + \ldots.\, c_n^2)$$

وحيث إن

$$\frac{(c_1^2 + c_2^2 + \ldots.\, c_n^2)}{n} = \bar{c}^2$$

($\bar{c}^2$ هى متوسط مربع سرعة جزيئات الغاز)

فإن القوة الكلية الناتجة من عدد (n) من الجزيئات هى:

$$2\,m\,n\,\bar{c}^2 / L$$

وبما أن الضغط يعرف على أنه القوى الواقعة على وحدة المساحات

$$\therefore\; P = \frac{F}{A} = \frac{2\,mn\,\bar{c}^2}{AL}$$

حيث (P) تساوى الضغط، و(A) مساحة سطح الواحد من المكعب، ونظرا لأن مساحة أوجه المكعب الستة هى:

$$6\,A = 6\,L^2$$

$$\therefore\; P = \frac{2\,mn\,\bar{c}^2}{6L^2 \times L} = \frac{1}{3}\,\frac{mn\,\bar{c}^2}{L^3}\ \ Nm^{-2}$$

وبما أن $V = L^3$

$$\therefore\; P = \frac{1}{3}\,\frac{mn\,\bar{c}^2}{V}\ \ Nm^{-2}$$

أى

$$PV = \frac{1}{3}\,mn\,\bar{c}^2\ \ Nm^{-2}$$

وتعرف هذه المعادلة باسم المعادلة الحركية للغازات المثالية، ومنها يتضح أن حاصل ضرب (PV) يساوى ثلث كتلة الجزيئات مضروبا فى متوسط مربع السرعة لجزيئات الغاز.

اشتقاق قوانين الغاز المثالى من المعادلة الحركية:

١- استنباط قانون بويل:

طبقا للنظرية الحركية للغازات تتناسب الطاقة الحركية للجزيئات تناسبا طرديا مع درجة الحرارة المطلقة، أى أن:

$$\frac{1}{2} mn \bar{c}^2 \propto T \quad \text{أو} \quad \frac{1}{2} mn \bar{c}^2 = K T$$

حيث K هو ثابت التناسب Proportionation Constant.

ويضرب المعادلة الحركية فى(٢) والقسمة على (٢)

$$\therefore \quad PV = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} mn \bar{c}^2\right)$$

أو

$$PV = \frac{2}{3} K$$

وعند ثبات درجة الحرارة T

$$\therefore \quad PV = K$$

أى

$$PV = \text{ثابت}$$

وهو ما يعرف بقانون بويل.

٢- استنباط قانون شارل:

بما أن

$$PV = \frac{1}{3} mn \bar{c}^2 \quad ، \quad PV = RT$$

$$\therefore \quad RT = \frac{1}{3} mn \bar{c}^2$$

وحيث إن (R) ثابت، وكذلك (m n) وهى كتلة الغاز وهى الأخرى مقدار ثابت

$$T \propto \bar{c}^2$$

أى أن درجة الحرارة المطلقة لغاز ما تتناسب مع متوسط مربع سرعة جزيئات هذا الغاز، وعندما تكون (T) مساوية للصفر تصبح ($\bar{c}^2$) مساوية أيضا للصفر، أى أنه عند الصفر المطلق يصبح متوسط سرعة جزيئات الغاز مساويا للصفر وتصبح $v = 0$.

إثبات فرض أفوجادرو:

نفرض أن لدينا غازين مختلفين متساويين فى الحجم وفى الضغط، وطبقا لفرض أفوجادرو فهما يحتويان على نفس العدد من الجزيئات، ولإثبات ذلك:

بالنسبة للغاز الأول $$P_1V_1 = \frac{1}{3} m_1 n_1 \bar{c}_1^2$$

بالنسبة للغاز الثانى $$P_2V_2 = \frac{1}{3} m_2 n_2 \bar{c}_2^2$$

ونظرا لتساويهما فى الحجم والضغط

فإن $$P_1V_1 = P_2V_2$$

أى أن (أ) $$m_1 n_1 \bar{c}_1^2 = m_2 n_2 \bar{c}_2^2$$

وعند ثبات درجة الحرارة بالنسبة للغازين، تصبح الطاقة الحركية لكل الجزيئات متساوية.

أى أن (ب) $$\frac{1}{2} m_1 \bar{c}_1^2 = \frac{1}{2} m_2 \bar{c}_2^2$$

وبقسمة المعادلة (أ) على المعادلة (ب)

$$\therefore \quad n_1 = n_2$$

أى أن الحجوم المتساوية من الغازات عند ظروف واحدة من الضغط ودرجة الحرارة تحتوى على نفس العدد من الجزيئات (n) وهو فرض أفوجادرو.

استنباط قانون جراهام:

بما أن $$PV = \frac{1}{3} mn \bar{c}^2$$

$$\therefore \quad P = \frac{1}{3} \frac{mn \bar{c}^2}{V}$$

أو $$P = \frac{1}{3} d \bar{c}^2$$

حيث (m n) كتلة الغاز، و(V) حجم الغاز، و(d) كثافته.

وبالنسبة لغاز آخر فإن $$P_1 = \frac{1}{3} d_1 \bar{c}_1^2$$

وعند ثبات الضغط يصبح $$P = P_1$$

أى $$\frac{1}{3} d \bar{c}^2 = \frac{1}{3} d_1 \bar{c}_1^2$$

$$\therefore \quad \frac{\bar{c}^2}{\bar{c}_1^2} = \sqrt{\frac{d_1}{d}}$$

أى $$\frac{x}{x_1} = \sqrt{\frac{d_1}{d}}$$

وهو قانون جراهام للانتشار.

الجذر التربيعى لمربع السرعة (rms) Root mean Square Volocity:

يمكن حساب الجذر التربيعى لمربع السرعـة لجزيئات الغاز الموجودة فى واحد جرام جزىء (١ مول) من الغاز كما يلى:

$$\frac{1}{3} m N_A \bar{c}^2 = PV = RT$$

حيث N_A عدد أفوجادرو

ونظرا لأن $$M = m N_A$$

$$\therefore \quad \frac{1}{3} M \bar{c}^2 = PV = RT$$

$$\bar{c}^2 = \frac{3 PV}{M} = \frac{3 RT}{M}$$

أو $$\sqrt{\bar{c}^2} = \sqrt{\frac{3 PV}{M}} = \sqrt{\frac{3 RT}{M}}$$

∴ الجذر التربيعى لمربع السرعة (C_{rms}) يساوى

$$C_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3P}{d}}$$

مثال (١١):

احسب الجذر التربيعى لمتوسط السرعة لجزئ الهدروچين عند درجة:

(أ) الصفر المئوى (ب) ١٠٠ْ م

الحل: M = ٢ × ١٠ $^{-٣}$ Kg، T = ٢٧٣ K، R = ٨,٣١٤ $JK^{-1}\ mol^{-1}$

(أ) عند الصفر: $C_{rms} = \sqrt{\dfrac{٣ \times ٨,٣١٤ \times ٢٧٣}{٢ \times ١٠^{-٣}}} = ١,٨٤ \times ١٠^{٣}\ ms^{-1}$

(ب) عند ١٠٠ْ م = $C_{rms} = \sqrt{\dfrac{٣ \times ٨,٣١٤ \times ٣٧٣}{٢ \times ١٠^{-٣}}} = ٢,١٥ \times ١٠^{٣}\ ms^{-1}$

مثال (١٢):

احسب درجة حرارة غاز النتروچين عندما يكون الجذر التربيعى لمتوسط سرعة جزيئاته مساويا لجزيئات غاز الهليوم عند ٢٧ْم.

الحل: $M_{He} = ٤ \times ١٠^{-٣}\ Kg$

وبالنسبة لغاز الهليوم

$$C_{rms} = \sqrt{\frac{3\,RT}{M}}$$

$$= \sqrt{\frac{٣ \times ٨,٣١٤ \times ٣٠٠}{٤ \times ١٠^{-٣}}} = ١٣٦٧,٤\ ms^{-1}$$

وبالنسبة لغاز النتروچين

$$١٣٦٧,٤ = \sqrt{\frac{٣ \times ٨,٣١٤ \times T}{٢٨ \times ١٠^{-٣}}} \quad \therefore \sqrt{T} = ٤٥,٨٢$$

، T = ٢١٠٠ مطلقة.

متوسط المسار الحر Mean Free Path:

يعرف مدى متوسط المسافة التى يقطعها جزىء الغاز بين كل اصطدامتين متتاليتين بمتوسط المسار الحر، ويرمز له بالرمز (L).

وإذا تصورنا جزيئا ما يسير بسرعة متوسطة ($\bar{c}$ cm) فى الثانية، وفى خلال مدة زمنية معلومة حدثت له عدة اصطدامات سواء مع جدار الإناء الحاوى له، أو مع جزىء آخر، وإذا رمزنا لعدد الصدمات بالرمز (Z) فإن متوسط المسار الحر:

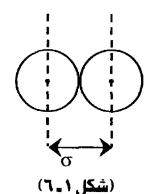
$$L = \frac{\bar{c}\ \text{cm s}^{-1}}{Z_1\ (\text{Collision})\ \text{s}^{-1}}$$

قطر التصادم (σ) Collision Diameter:

جـزيئات كـل الغازات كـروية الشكل، ولكل مـن هذه الجزيئـات قطر مـعين، وتتـراوح أنصـاف أقطارها بين ٢ × ١٠^-٣^، ٤ × ١٠^-٨^ سم عند الظروف العـادية من الضغط ودرجـة الحرارة. ويتضح من ذلك أن كل نوع من أنـواع الغازات له نصف قطر خاص بجزيئاته.

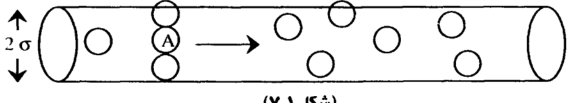
ويحدث التـصادم بين الجزيئـات إذا كانت المسافـة بينها تساوى المسافة التى تقع بين مـركزى جزيئين من هذه الجزيئات كما فى (شكل ١ ـ ٦) ويرمز لهذه المسافة بالرمز (σ).

ونحن الآن فى حاجـة لإيجاد علاقة تربط بين مـتوسط المسار الحـر، وبين قطر التـصادم وعدد الاصطدامـات فى كل وحدة من وحدات الحجوم.



(شكل ١ـ٦)

فإذا كان لدينـا جزىء ما (A) يتحـرك خلال أسطوانة فى اتجـاه اليمين كـما فى (شكل ١ ـ ٧) وكان قطر الأسطوانة (2σ)، ومتـوسط سرعـة الجزىء ($\bar{c}$ cm s^{-1})، وكان هذا الجـزىء يتحـرك مسافـة قدرها ($\bar{C}$ cm)، ويصطدم فى خلال هذا التـحرك بجزيئات أخرى داخل الأسطوانة فى أثناء تحركه.



(شكل ١ـ٧)

وإذا كان طول الأسطـوانة ($\bar{c}$ cm) فإن حـجم هذه الأسطوانة هو ($\Pi\sigma^2\bar{c}$) من السنتيـمترات المكعـبة، وبذلك يكون عـدد الجـزيئـات فى داخـل الأسطـوانـة هو ($n^*\ \Pi\sigma^2\bar{c}$) حيث (n^*) عدد الجزيئات فى كل سنتيمتر مكعب.

ويعنى ذلك أن عدد الاصطدامات التى يحـدثها الجزىء (A) فى كل ثانية يكون مساويا للمقدار:

$$n^* \Pi\sigma^2 \bar{c}$$

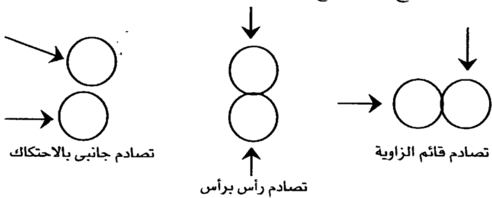
ويفترض فى هذا التصور أن الجزىء (A) هو الوحيد الذى يتحرك، فى حين أن جميع الجزيئات الأخرى تكون فى حالة سكون، وهذا يخالف طبيعة هذه الجزيئات؛ لأن جميع جزيئـات الغاز تتحرك فى داخل هذه الأنبوبة بشكل عشـوائى ولذلك تحدث بينها عدة أنواع من الاصطدامات كما يلى:

١ ـ تصادم جانبى بالاحتكاك Grazing Collision

٢ ـ تصادم رأس برأس Head - on Collision

٣ ـ تصادم قائم الزاوية Right Angle Collision

ويمكن توضيح هذه الأنواع فى (شكل ١ ـ ٨).



(شكل ١ـ٨)

ولهذا يلزم أخـذ كل هذه الأنواع من الاصطدامات فى الحسبـان؛ فقيمـة السرعة النسبية فى حالة التصادم الجانبى للجزيئات صغيرة جدا ويمكن إهمالها، أما قيمة السرعة النسبـية فى حالة التصـادم رأس برأس فهى ($2\bar{c}$)، وقيـمة السرعـة النسبيـة فى حالة التصادم قائم الزاوية فهى ($\sqrt{2}\,\bar{c}$).

ومن الواضح أن هذا التصور الأخير بالنسبة لأنواع التصادم الثلاثة هو السائد بين الجزيـئات، وبذلك يكون عـدد الاصطدامات الفـعلية بواسطـة الجزىء (A) فى الثـانية الواحدة هو:

$$Z_1 = \sqrt{2}\ \Pi\sigma^2 n^* \bar{c}$$

وبالتعويض فى المعادلة الخاصة بمتوسط المسار الحر وهى:

$$L = \frac{\bar{c}\ (cm\ s^{-1})}{Z_1\ (Collision)\ s^{-1}}$$

نحصل على

$$L = \frac{\bar{c}}{\sqrt{2}\ \Pi\sigma^2 n^* \bar{c}}$$

أو

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}\ \Pi\sigma^2 n^*}$$

عدد الاصطدامات:

عدد الاصطدامات هو مقدار الاصطدامات التى تحدث فى كل ثانية ويرمز لها بالرمز (Z_1)، ويجب حساب عدد الاصطدامات الكلية فى وحدة الحجوم أى (n^*Z_1)، ونظرا لأن كل اصطدام يحتاج إلى وجود جزيئين، فإنه يجب قسمة الصدمات على (2) كما يلى:

$$Z_{11} = \frac{1}{2}\ n^* Z_1$$

ويتعلق متوسط المسار الحر (L) بلزوجة الغاز (η) بواسطة العلاقة التالية:

$$L = \frac{3\ \eta}{m\ n^* \bar{c}}$$

وبالتعويض عن قيمة Z_1 فإن قيمة Z_{11} تصبح على النحو التالى:

$$Z_{11} = (\frac{1}{2})\ \sqrt{2}\ \ \Pi\sigma^2 \bar{c}\ \ (n^*)^2$$

$$= (\frac{1}{\sqrt{2}})\ \Pi\sigma^2 \bar{c}\ \ (n^*)^2$$

وحيث إنه يمكن حساب قيمة σ من حساب كل من $\bar{c}$، L ومعامل لزوجة الغاز، فإنه يسهل حساب قيمة كل من Z_1، Z_{11}، والاستعانة بالمعادلة التالية:

$$\eta = \frac{\bar{c}\, m}{2\sqrt{2}\ \Pi\sigma^2}$$

مثال (١٣):

احسب عدد الاصطدامـات التى يمكن حدوثها فى الثانية الواحدة لغـاز الأكسچين فى حجم قدره ١ سم^٣، عند درجة حرارة ٢٥°م، وضغط ١٠١,٣ × ١٠^٣ نيوتن/ م^٢ جو.

الحل: الضغط = ١٠١,٣ × ١٠^٣ $N\,m^{-2}$

والحجم = ١ سم^٣ = ١٠^-٦ m^3

ودرجة الحرارة المطلقة = ٢٧٣ + ٢٥ = ٢٩٨ K

وبالتعويض فى المعادلة $n = PV / RT$

∴ عدد الجزيئات n = $\frac{١٠١,٣ \times ١٠^{٣} \times ١٠^{-٦}}{٨,٣١٤ \times ٢٩٨}$

وعدد الجزيئات فى السنتيمتر المكعب (n^*)

= $\frac{١٠١,٣ \times ١٠^{٣} \times ١٠^{-٦}}{٨,٣١٤ \times ٢٩٨} \times ٦,٠٢ \times ١٠^{٢٦}$

= ٢,٤٦ × ١٠^١٩

ونظرا لأن $\bar{c} = \sqrt{\frac{8\,RT}{\Pi M}}$

∴ $\bar{c} = \sqrt{\frac{٨ \times ٨,٣١٤ \times ٢٩٨}{٣,١٤ \times ٣٢ \times ١٠^{-٣}}}$

= ٤,٤٤ × ١٠^٢ $m\,s^{-1}$

= ٤,٤٤ × ١٠^٤ $cm\,s^{-1}$

σ = ١,٨١ × ١٠^-٨ cm

ومن العلاقة $Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}\ \Pi\sigma^2 n^* \bar{c}$

∴ عدد الاصطدامات (Z_{11})

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \times ٣,١٤ \times (٣,١٤ \times (١,٨١ \times ١٠^{-٨})^{٢}$$

$$\times (٢,٤٦ \times ١٠^{١٩}) \times (٤,٤٤ \times ١٠^{٤})$$

$= ١,٩٦ \times ١٠^{٢٨}$ اصطداما فى الثانية فى كل سم^{٣}

مثال (١٤):

احسب متوسط المسار الحر لجزىء غاز الهدروچين، علما بأن لزوجة الغاز عند درجة الصفر تساوى $٨,٤١ \times ١٠^{-٦}$ كيلوجرام م$^{-١}$ ثانية$^{-١}$، وضغط $١٢١,٣ \times ١٠^{-٣}$ نيوتن م$^{-٢}$ جو

الحل: اللزوجة $\eta = ٨,٤١ \times ١٠^{-٦}$ كجم م$^{-١}$ ثانية$^{-١}$

ومن المعادلة $\bar{c} = \sqrt{8RT/\Pi M}$

$$\therefore \quad \bar{c} = \sqrt{\frac{٨ \times ٨,٣١٤ \times ٢٧٣}{٣,١٤ \times ٢ \times ١٠^{-٣}}} = ١,٧٠ \times ١٠^{٣}\ ms^{-1}$$

ونظرا لأن حجم الغاز عند معدل الضغط ودرجة الحرارة هو ٠,٠٢٢٤ لترا

$$\therefore \text{ الكثافة } d = \frac{٢ \times ١٠^{-٣}}{٠,٠٢٢٤} = ٨,٩ \times ١٠^{-٢} \text{ كج م}^{-٣}$$

ومن المعادلة $L = 3\eta / \bar{c} d$

$$\therefore \quad L = \frac{٣ \times ٨,٤١ \times ١٠^{-٦}}{١,٧ \times ١٠^{٣} \times ٨,٩ \times ١٠^{-٢}}$$

$$= ١,٦٧ \times ١٠^{-٧}\ m$$

مثال (١٥):

احسب σ، L، Z_1، Z_{11} لغاز النتروچين (N_2) عند ضغط مقداره واحد جو ودرجة حرارة ٢٥م علما بأن معامل لزوجة هذا الغاز (η) عند هذه الدرجة هو $١,٧٨ \times ١٠^{-٤}$ بواز (Poise).

الحل: n^* هو عدد الجزيئات فى واحد سم^{٣} عند درجة ٢٥°م وواحد جو، ويمكن حسابه من القاعدة المعروفة بأن واحد مول من الغاز يشغل عند الصفر المئوى وضغط واحد جو حجم قيمته ٢٢٤١٤ سم^{٣}.

$$\therefore\ n^* = \frac{6.023 \times 10^{23}}{(22414)\left(\frac{298}{273}\right)} = 2.462 \times 10^{19}$$ جزىء لكل سم^٣

وحيث إن $\bar{c} = \sqrt{\frac{8\,RT}{\Pi M}}$

$$\therefore\ \bar{c} = \sqrt{\frac{(8)(8.314 \times 10^{7})(298)}{(3.14)(28)}}$$

$= 4.75 \times 10^{4}$ سم/ ثانية

ويمكن حساب كتلة الجزىء (m) كالآتى:

$$m = \frac{28}{6.024 \times 10^{23}} = 4.65 \times 10^{-23}$$ جم ،

وبالتالى يمكن حساب قيمة قطر التصادم (σ) من المعادلة:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\bar{c}\ m}{2\sqrt{2}\,\Pi\eta}}$$

$$\therefore\ \sigma = \sqrt{\frac{(4.75 \times 10^{4})(4.65 \times 10^{-23})}{(2\sqrt{2})(3.14)(1.78 \times 10^{-4})}}$$

$= 3.74 \times 10^{-8}$ سم $= 3.74$ أنجستروم

$$\because\ L = \frac{\bar{c}\ m}{2\sqrt{2}\,\Pi\sigma^2\, n^*}$$

$\therefore\ L = 6.5 \times 10^{-6}$ سم $= 650$ أنجستروم

$$\because\ Z_1 = \sqrt{2}\ \Pi\sigma^2 c\ n^*$$

$\therefore\ Z_1 = 7.31 \times 10^{9}$ تصادم لكل ثانية

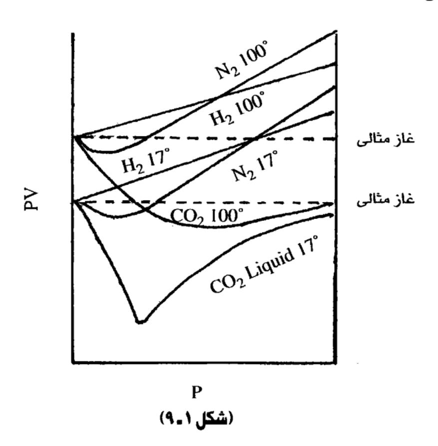
$$Z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}}\ \Pi\sigma^2 c\ (n^*)^2$$

$\therefore\ Z_{11} = 8.99 \times 10^{28}$ تصادم لكل ثانية لكل سم^٣

الحيود عن سلوك الغاز المثالى:

بطلق على الغازات التى تتبع قانون بويل، وقـانون شارل، اسم الغازات المثالية، ويعنى هذا أنه بالنسـبة لكتلة معلومـة من غاز مثـالى، عند ثبات درجـة الحرارة، يكون حاصل ضرب الحجم فى الضغط (PV) مساويا مقدارا ثابتا عند جميع الضغوط المرتفعة والمنخفضة، وذلك لأن أى زيادة فى الضغط الواقع على الغاز المثالى تؤدى إلى نقص فى الحجم، وأى نقص فى الضغط يؤدى بالمثل إلى زيادة حجم الغاز بطريقة متناسبة.

ويعنى هذا أننا إذا رسمنا العـلاقة بين (PV)، ضغط الغـاز المثالى (P)، سوف نحصل على خط أفقى مستـقيم مواز لمحور الضغط (P) بشرط ثبات درجة حرارة الغاز (شكل١ ـ ٩).



(شكل ١ـ٩)

وقد وجـد بالتجربة أن أغـلب الغازات المعروفـة التى يطلق عليهـا اسم الغازات الحقيـقية تحيـد قليلا عن هذا السلوك بالنسبـة للغاز المثالى. ويمكن ملاحظـة هذا الحيود بالنسـبة لقانون بـويل عند تطبيـقه على غـازات الهدروچين والنتـروچين وثانى أكسـيد الكربون، فعند رسـم منحنيات (PV) مقابل (P) بالنسـبة لهذه الغـازات عند الظروف التجريبية التالية وهى:

أ ـ عند ضغط منخفض.

ب ـ عند ضغط مرتفع.

جـ ـ عند تغير درجة الحرارة، نجد ما يلى:

أ ـ عند الضغط المنخفض تقل قيمة (PV) كلما ازداد الضغط بالنسبة لغاز النتروچين، وكذلك بالنسبة لغاز ثانى أكسيد الكربون، ويظهر ذلك جليا فى الطرف الأيسر لمنحنياتهما فى (شكل ٩). أما بالنسبة لغاز الهدروچين فتزداد قيمة (PV) مع زيادة الضغط (P).

بصفة عامة، تكون قيمة (PV) أقل مما هو متوقع بالنسبة لجميع الغازات، أى أن قيمة (PV) تكون أقل من قيمة (PV) للغاز المثالى، وذلك عند استعمال ضغوط منخفضة نسبيا، ويشذ عن ذلك غاز الهدروچين كما سبق ذكره.

ب ـ عند الضغوط المرتفعة تزداد قيمة (PV) بالنسبة لغاز الهدروچين مع زيادة الضغط (P)، أما فى حالة كل من غازى الأكسچين والنتروچين فيلاحظ أن قيمة (PV) تقل أولا مارة بنهاية صغرى وتبقى ثابتة عندها مدة وجيزة، ثم تبدأ بعد ذلك فى الارتفاع بزيادة الضغط. وعند الضغوط العالية جدا، تمر المنحنيات عبر منحنى الغاز المثالى (شكل ١ ـ ٩)، ثم تتعداه إلى أعلى. وعلى ذلك فإنه عند الضغوط العالية جدا تكون قيم (PV) أكبر مما هو متوقع بالنسبة للغاز المثالى، وذلك لجميع الغازات الحقيقية بما فيها غاز الهدروچين.

جـ ـ تؤثر درجة الحرارة على سلوك الغاز، ويتضح ذلك بوضوح عند رسم العلاقة بين (PV)، (P) بالنسبة للغازات الحقيقية عند درجتى حرارة ١٧ْم، ١٠٠ْم (شكل ١ ـ ٩).

ويلاحظ أنه بالنسبة لغاز النتروچين فإن المنحنى الخاص به عند درجة ١٧ْم يحيد حيودا ملحوظا مصحوبا بنهاية صغرى وذلك بالمقارنة بسلوكه عند درجة حرارة ١٠٠ْم.

ويبدو تأثير درجة الحرارة بشكل أكثر وضوحا لغاز ثانى أكسيد الكربون، فهو يحيد عن القيمة المثالية بشكل كبير ويبدى انخفاضا أكثر عمقا عند درجة حرارة ١٠٠ْم، أكثر مما يلاحظ بالنسبة لغاز النتروچين.

أما عند درجة حرارة ١٧°م، فإن منحنى العلاقة بين (PV)، (P) بالنسبة لغاز ثانى أكسيد الكربون تظهر به نهاية صغرى مفاجئة عند ضغط ٥٥ جو، وعندها يتحول الغاز إلى سائل.

وبصفة عامة، يكون حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالى أكثر وضوحا عند الضغوط العالية، وعند درجات الحرارة المنخفضة، التى تحدث عندها إسالة الغاز، أى تحوله إلى سائل.

أسباب حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالى:

يعزى حيود الغازات الحقيقية عن السلوك المثالى إلى وجود فرضين خاطئين ضمن فروض النظرية الحركية للغازات المثالية، وهذان الفرضان هما:

١ ـ افتراض أن الحجم الفعلى لجزيئات الغازات صغير جدا، وأنه يمكن إهمال هذا الحجم بالنسبة إلى الحجم الكلى للغاز أو حجم الإناء الحاوى له، ويعرف حجم هذا الإناء بالحجم الحر للغاز.

٢ ـ افتراض عدم وجود قوى تجاذب بين جزيئات الغاز.

وقد تبين أن هذين الافتراضين غير صحيحين بالنسبة للغازات الحقيقية، وبخاصة عندما يكون الضغط الواقع على الغاز مرتفعا، أو عندما تكون درجة حرارة الغاز منخفضة، ولذلك يجب أخذ الحجم الفعلى لجزيئات الغاز فى الاعتبار، كما يجب أن تؤخذ فى الاعتبار قوى التجاذب الموجودة بين هذه الجزيئات.

ويستدعى ذلك إجراء تصحيحين هامين بالنسبة للمعادلة العامة للغازات المثالية التى سبق ذكرها وهما:

أولا ـ تصحيح الحجم نتيجة لحجم جزيئات الغاز:

عندما يضغط غاز ما، فإن جزيئاته يقترب بعضها من بعض وتصبح أكثر تلاصقا، وعندما يكون الضغط الواقع على الغاز كبيرا فإن الجزيئات تزداد التصاقا وتبدأ فى مقاومة هذا الضغط، خاصة عندما تصبح هذه الجزيئات محصورة فى حجم صغير جدا.

وجدير بالذكر أن الحجم المذكور فى معادلة الغاز المثالى $PV = RT$، هو الحجم الحر للغاز الذى تكون فيه الجزيئات حرة الحركة، ولكن عندما تشغل الجزيئات حيزا

صغيرا نتيجة لضغطها، يصبح حجمها محسوسا بالنسبة للحجم الكلى للغاز، ولهذا يصبح الحجم الحر للغاز هو الفرق بين الحجم الكلى له، وحجم جزيئاته كما يلى:

حجم الغاز الحر (V) = الحجم الكلى - حجم الجزيئات

وفى المعادلة العامة للغاز المثالى افترض أن حجم الجزيئات يساوى الصفر، ولهذا فإن الحجم الكلى للغاز يصبح هو حجمه الحر.

وقد افترض فان درفالس أن (V) فى معادلة الغاز المثالى يجب أن تستبدل أو تتغير إلى (V - b) حيث (b) هى الحجم الفعال لجزيئات الغاز الحقيقى، وقد أمكن نظريا إثبات أن (b) تساوى نحو ٤ مرات مثل حجم الجزيئات لوجود بعض المسافات البينية التى تفصل بينها، وتعرف باسم الحجم غير القابل للانضغاط "Incompressible Volume".

ثانيا - تصحيح الضغط نتيجة لقوى التجاذب بين الجزيئات:

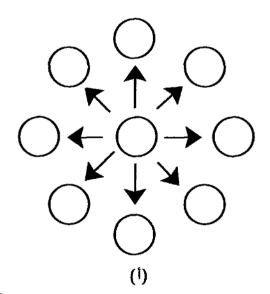
تؤدى قوى التجاذب المتبادلة بين الجزيئات دورها الفعال عندما تصبح الجزيئات أكثر اقترابا بعضها من بعض؛ نتيجة لزيادة الضغط الواقع على الغاز.

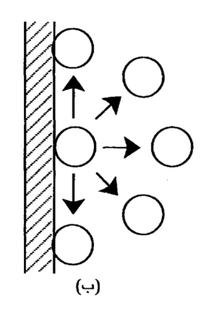
إذا أخذنا أحد جزيئات الغاز التى تقع فى وسطه نجد أن هذا الجزىء محاط من جميع الجهات بجزيئات أخرى مماثلة له كما فى (الشكل ١ ـ ١٠أ)، وفى هذه الحالة تتساوى قوى التجاذب المؤثرة عليه وتصبح محصلتها مساوية للصفر.

وعندما يتحرك هذا الجزىء متجها إلى جدار الإناء، فإنه يصبح واقعا تحت تأثير جذب نحو الداخل نتيجة للجذب الجزيئى غير المتزن (شكل ١ ـ ١٠ ـ ب). وعندما يصبح هذا الجزىء على وشك الاصطدام بجدار الإناء ويساهم فى الضغط الكلى للغاز، تكون الجزيئات الأخرى المحيطة به من الداخل مؤثرة عليه بقوى جذب نحو الداخل فى محاولة لمنعه من الاصطدام بالجدار، وبذلك يكون ضغط الغاز الملاحظ (P) أقل من الضغط الحقيقى (P_i) لو كان هذا الجزىء يصطدم بالجدار بقوته الفعلية، أو لو كان هذا الجزىء لا يتأثر بقوى جذب بقية الجزيئات كما فى حالة الغاز المثالى.

وإذا فرضنا أن النقص فى الضغط بسبب قوى جذب الجزيئات هو (´P) فإن الضغط الحقيقى للغاز وهو الضغط الكيناتيكى

$$P_i = P + P'$$





(شكل ١-١٠)

وقد رأى فان درفالس أن ذلك الجزء المفقود من الضغط نتيجة لقوى التجاذب بين الجزيئات يجب أن يقل كلما ازداد حجم الغاز، أى أن (P') تتناسب عكسيا مع مربع الحجم

$$P' \propto \frac{1}{V^2} \quad \text{أو} \quad P' = a / V^2$$

حيث (a) هو معامل التجاذب "Coefficient of Attraction"، أى التجاذب لكل وحدة من وحدات الحجوم، وأن قيمة (a) ثابتة لكل غاز، وعلى ذلك فإن الضغط الكيناتيكى الفعال هو:

$$P_i = P + \frac{a}{V^2}$$

وعند إدخال هذه التعديلات لكل من الضغط والحجم على معادلة الغاز المثالى، بالنسبة لواحد مول من غاز حقيقى، فإنها تصبح

$$(P + a / V^2) \quad (V - b) \quad = RT$$

الضغط الملاحظ وهو   الحجم الملاحظ وهو

الضغط الكيناتيكى لغاز حقيقى   الحجم الحر لغاز حقيقى

وأول من وضع هذه المعادلة هو «فان درفالس» ١٨٧١م "Van der Waals" ولهذا فهى تعرف باسمه (معادلة فان درفالس) وهى تبين سلوك الغازات الحقيقية (غير مثالية) فى مدى واسع من درجات الحرارة والضغط، بدقة أكبر من معادلة الغاز المثالى. وعند استخدام عدد من مولات الغاز (n) تأخذ المعادلة الصورة التالية:

$$(P + \frac{na}{V^2})(V - nb) = nRT$$

ويعرف الثابتان (a،b) بثابتى فان درفالس، ويمكن تحديد كل منهما معمليا، وذلك من قياسات الحيود عن معادلة الغاز المثالى عند الظروف المناسبة من الضغط ودرجة الحرارة التى يكون فيها تأثير كل من حجم الجزيئات والتجاذب المتبادل بينها هو السائد.

ويعتمد تأثير كل من الضغط ودرجة الحرارة على نوع الغاز المستخدم وعلى وحدات الضغط، ويوضح الجدول التالى رقم (١) قيم الثوابت (a، b) لبعض الغازات فى معادلة فان درفالس.

جدول رقم (١)

الغاز	(a) (لتر^2 جومول$^{-1}$)	(b) (لتر مول$^{-1}$)	قطر الجزىء (σ) أنجستروم
هدروچين	٠,٢٤٤	٢,٦٦ × ١٠$^{-٢}$	٢,٧٦
هليوم	٠,٠٣٤	٢,٣٧ × ١٠$^{-٢}$	٢,٦٦
أكسچين	١,٣٥٠	٢,١٨ × ١٠$^{-٢}$	٢,٩٣
نتروچين	١,٣٩٠	٣,٩١ × ١٠$^{-٢}$	٣,١٤
ثانى أكسيد الكربون	٣,٥٩٠	٤,٢٧ × ١٠$^{-٢}$	٣,٢٣
النشادر	٤,١٧٠	٣,٧١ × ١٠$^{-٢}$	٣,٣٠
بخار الماء	٥,٤٦٤	٣,٠٥ × ١٠$^{-٢}$	٢,٩

وإذا عبرنا عن الضغط بالجو، وعن الحجم باللتر، فإن وحدات (b) هى لتر مول$^{-١}$، ووحدات (a) لتر^{٢} / جو / مول$^{-١}$.

ويلاحظ من الجدول السابق أن الغاز الذى يسيل بسهولة أكبر مثل غاز ثانى أكسيد الكربون والنشادر تكون له أعلى قيمة للثابت (a)، وهو أمر متوقع إذا اعتبرنا (a) مقياسا لقوى التجاذب بين جزيئات الغاز.

مثال (١٦):

احسب الضغط المتوقع باستخدام معادلة الغاز المثالى، وباستخدام معادلة فان درفالس، إذا وجد أن واحد مول من غاز النشادر يشغل حجما مقداره واحد لتر عند ٢٥°م.

الحل: أ ـ بالنسبة للغاز المثالى $PV = nRT$

$$\therefore\ P = \frac{nRT}{V} = \frac{٢٩٨ \times ٠,٠٨٢١ \times ١}{١} = ٢٤,٤٦ \text{ جو}$$

ب ـ بالنسبة لمعادلة فان درفالس $(P + na/V^2)(V - b) = nRT$

حيث إن a = ٤,١٧ ، و b = ٣,٧١ × ١٠$^{-٢}$ (من الجدول رقم ١).

$$\therefore\ \left(P + \frac{٤,١٧ \times ١}{١ \times ١}\right)(١ - ٠,٠٣٧١) = ٢٩٨ \times ٠,٠٨٢١ \times ١$$

$$\therefore\ P = ٢١,٢٤ \text{ جو}$$

مدى صلاحية معادلة فان درفالس:

إذا كانت معادلة فان درفالس تتفق مع أشكال المنحنيات الناتجة فى (شكل ١-٩)، فإن ذلك يعد اختبارا هاما لصلاحية التصحيحات التى أخذت فى الاعتبار عند استنباط تلك المعادلة.

ويمكن أن نتبين ذلك بضرب أجزاء الطرف الأيسر فى هذه المعادلة بعضها ببعض، وذلك عند استخدام واحد مول من الغاز، ومثال ذلك:

$$(P + na/V^2)(V - b) = RT = P_1V_1$$

$$\therefore\ PV - Pb + \frac{aV}{V^2} - \frac{ab}{V^2} = P_1V_1$$

أو

$$PV - Pb + \frac{a}{V} - \frac{ab}{V^2} = P_1V_1$$

أ ـ عند الضغط المنخفض:

عند الضغط المنخفض يكون حجم الغاز (V) كبيرا، وتكون قيمة Pb صغيرة، بحيث يمكن إهمال الحدود (Pb)، ($\frac{ab}{V^2}$) فى المعادلة، وذلك بالمقارنة بالمقدار $\frac{a}{V}$ الذى يمثل تأثير التجاذب بين الجزيئات وعندئذ تأخذ المعادلة الصورة التالية:

$$PV + a/V = P_1V_1$$

أو

$$PV = P_1V_1 - \frac{a}{V}$$

أى أن حاصل ضرب حجم الغاز الحقيقى فى ضغطه (PV) عند الضغط المنخفض يكون أقل من حاصل ضرب حجم الغاز المثالى فى ضغطه بسبب التجاذب بين الجزيئات، وحينئذ يمكن أن يعزى الانخفاض الملاحظ فى منحنى العلاقة بين (PV)، (P) بالنسبة للنتروجين وثانى أكسيد الكربون إلى الحد المعبر عن قوى التجاذب بين الجزيئات وهو ($\frac{a}{V}$) فى معادلة فان درفالس؛ وذلك لأنه عندما يكون ضغط الغاز منخفضا تكون جزيئاته بعيدة عن بعضها البعض ويقل التنافر بينها على حين تكون قوى التجاذب بينها هى القوى السائدة.

ب. عند الضغط المرتفع:

إذا كان ضغط الغاز مرتفعا فإن قيمة (P) تكون أكبر من قيمة (V)، وبالتالى يمكن إهمال الحدين اللذين تشترك فيهما (V)، وهما ($\frac{a}{V}$)، ($\frac{ab}{V^2}$) بالمقارنة بالحد (Pb) وتصبح المعادلة بذلك على الصورة التالية:

$$PV - Pb = RT = P_1V_1$$

$$\therefore \quad PV = P_1V_1 + Pb$$

أى أن حاصل ضرب الحجم فى الضغط بالنسبة للغاز الحقيقى يكون أكبر من قيمة (P_1V_1) للغاز المثالى، وهو ما يفسر الجزء المرتفع من المنحنى فى (شكل ١ ـ ٩)، والذى يعزى بدرجة كبيرة إلى الحد (b) الذى يمثل حجم الجزيئات وما بينها من تنافر.

ويجب الإشارة إلى أن الحد ($\frac{a}{V}$) الذى يمثل قوى التجاذب بين الجزيئات، والحد (Pb) الذى يمثل قوى التنافر بينها، يعملان فى اتجاهين متضادين، أى أن ($\frac{a}{V}$) هى السائدة عند الضغوط المنخفضة، و(Pb) هى السائدة عند الضغوط المرتفعة.

ومن الواضح أنه عند ضغط معين يتعادل تأثير أحدهما مع تأثير الآخر، وعندئذ سوف تصبح معادلة فان درفالس مماثلة لمعادلة الغاز المثالى.

(جـ) عند درجات الحرارة العالية:

إذا كانت درجة حرارة الغاز عالية جدا فإن كلا من الحدود (Pb)، ($\frac{a}{V}$)، ($\frac{ab}{V^2}$) سوف تصبح صغيرة جدا لدرجة يمكن إهمالها جميعا، وعندئذ تختزل معادلة فان درفالس إلى معادلة الغاز المثالى $PV = RT$، وفى هذه الظروف، تتبع جميع الغازات

الحقيقية المعادلة العامة للغازات المثالية، ويتفق ذلك مع ما لوحظ من أن الغازات الحقيقية تتشابه بشكل كبير مع الغازات المثالية عند درجات الحرارة العالية نسبيا.

د ـ السلوك الاستثنائى لغاز الهدروچين:

يعزى هذا السلوك الاستثنائى لغاز الهدروچين إلى كتلة جزيئاته الصغيرة، ويؤدى ذلك إلى أن تصبح قوى التجاذب بين جزيئات الهـدروچين مهملة تقريبا، ولذلك تصبح الحدود ($\frac{a}{V}$)، ($\frac{ab}{V^2}$) صغيرة جدا ويمكن إهمالها وتصبح المعادلة:

$$PV - Pb = P_1V_1$$

أو

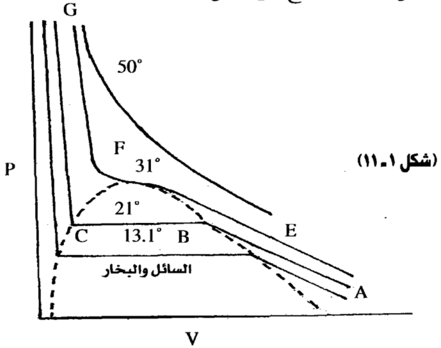
$$PV = P_1V_1 + Pb$$

أى أن حاصل ضرب الحجم فى الغاز (PV) بالنسبة لغاز الهدروچين تكون قيمته أعلى من قيمة (P_1V_1) للغاز المثالى، حتى عند الضغوط المنخفضة.

الظواهر الحرجة Critical Phenomena:

درس العالم «أندروز» "Andrews" عام ١٨٦٩م العلاقـة البيانية بـين حجم غاز ثانى أكسـيـد الكربون وضـغطه عند درجات حـرارة مخـتلفـة، ويطلق اسم «أيزوثرم» "isotherm" على كل منحنى للغاز عند درجة حرارة ثابتة.

ويوضح (شكل ١ ـ ١١) النتائج التى حصل عليها «أندروز»:



(شكل ١ـ١١)

ويلاحظ أن أيزوثرم ثانى أكسيد الكربون عند ٥٠°م كان شبيهـا بالمنحنى الخاص بالغاز المثالى، ولكنْ منحنى الغـاز عند ٣١°م كان يتجه أفقـيا لمدة بسيطة عند النقطة (F) مبينا نقصا كبيرا فى الحجم عند حدوث تغير بسيط فى الضغط.

ويبدأ هذا التغير فى شكل المنحنى عند درجات حرارة أدنى من ذلك بسبب ظهور ثانى أكسيـد الكربون السائل فى هذه الحالات، ويكون الجزء الأفـقى فى هذه المنحنيات أكثر وضوحا كلما قلت درجة الحرارة.

وعند درجة حرارة ٢١,٥°م يمثل الجزء (AB) من المنحنى انضغاط الغاز فى حالته الغازية، وتبدأ إسالة ثانى أكسيد الكربون عند النقطة (B) ويستمر المنحنى أفقيا كما فى (BC) حيث يتحول الغاز إلى سائل عند ضغط ثابت.

وتكون إسـالة الغاز تامـة عند النقطة (C)، ثم يرتفع المنحنى (CD) رأسيـا إلى أعلى موضحا نقصا بسيطا فى الحجم بزيادة الضغط، وهى خاصية مميزة للسائل الذى لا يتأثر كثيرا بالضغط.

وتوضح هذه الاعتبارات، أنه عند أى نقطة داخل المساحة الخاصة بالقطع المكافئ، والموضحة حـدودها بالخط المتقطع، يكون فيهـا كل من السائل والبخار مـوجودين، أما خارج حدود هذه المنطقة فلا يوجد إلا البخار وحده (الغاز) أو السائل وحده.

ويوضح المنحنى أو الأيزوثرم (EFG) الحدود الفـاصلة بين الحالة الغـازية والحالة السائلة، وعند النقطة (F) لا يمكن التمـييز بين الحـالة الغازية والحالـة السائلة، ويمكن القـول أن ثانى أكسيـد الكربون يوجـد عند هذه النقطة فى الحـالة الحرجـة "Critical State" وتعرف النقطة (F) بالنقطة الحرجة، ويعرف المنحنى المار بهذه النقطة بالأيزوثرم الحرج، كمـا تعرف درجة الحرارة التى يحـدث عندها هذا المنحنى، وهى ٣١°م، بدرجة الحرارة الحرجة.

ويمكن ملاحظة هذه الظاهرة الحرجة التى اكتشـفها «أندروز» فى حالة ثانى أكسيد الكربون، بالنسبة لأى غاز آخر، وبذلك فإن درجة الحرارة الحرجة تعد خاصية مميزة لأى غاز، ويمكن تعريفها كما يلى:

«درجـة الحرارة الحـرجـة هى الدرجة الـتى عند درجات حـرارة أدنى منهـا تؤدى الزيادة المستمرة فى الضغط الواقع على الغاز إلى إسالته، وعند درجات حرارة أعلى منها لا يمكن إسالة الغاز مهما كان الضغط الواقع عليه».

ويعرف الضغط اللازم لإسالة الغاز عند درجة الحرارة الحرجة باسم الضغط الحرج، كما يعرف الحجم الذى يشغله واحد مول من الغاز عند هذه الظروف، أى عند الضغط الحرج ودرجة الحرارة الحرجة، باسم الحجم الحرج.

الثوابت الحرجة للغاز ومعادلة فان درفالس:

من المعلوم أنه يمكن تعيين بعض الثوابت الحرجة للغاز مثل درجة الحرارة الحرجة أو الحجم الحرج معمليا من خلال تجارب بسيطة. وقد وجد أن معادلة فان درفالس تتماشى جيدا مع سلوك الغاز الحقيقى حتى عند الاتزان بين السائل والغاز، إلا أنه عند درجة حرارة معينة فإن استخدام قيم بعينها لثوابت معادلة فان درفالس (a، b) سوف يؤدى إلى نقطة انقلاب Inflection Point على الخط البيانى بين P، V. وعندئذ تكون قيم كل من الضغط P، والحجم V المحسوبة عند هذه الدرجة، وبواسطة معادلة فان درفالس والمتطابقة مع الأيزوثرم الحرج (أى عند بداية إسالة الغاز).

ويمكننا باستخدام معادلة فان درفالس حساب الثوابت الحرجة V_C، T_C، P_C بدلالة كل من a، b، R. وفيما يلى توضيح ذلك.

إذا بدأنا بمعادلة فان درفالس مع اعتبار n = ١

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

فإنه يمكن إعادة صياغتها على النحو التالى:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

وحيث إنه رياضيا وعند نقطة الانقلاب تصبح قيم التفاضل الأول والثانى (للضغط بالنسبة للحجم) على الأيزوثرم الحرج تساوى صفر. أى أن

$$\frac{dP}{dV} = - \frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3}$$

$$\frac{d^2P}{dV} = \frac{2RT}{(V - b)^2} + \frac{6a}{V^4}$$

وبمساواة المعادلتين السالفتين بالصفر وإضافة معادلة فان درفالس إليهما، يصبح لدينا ثلاث معادلات معلومة هى على النحو التالى:

$$P_C = \frac{RT_C}{V_C - b} - \frac{a}{V_C^2}$$

$$O = -\frac{RT_C}{(V_C - b)^2} + \frac{2a}{V_C^3}$$

$$O = \frac{2RT_C}{(V_C - b)^2} - \frac{6a}{V_C^4}$$

وبحل المعادلات الثلاث يمكن الحصول على القيم التالية:

$$b = \frac{1}{3} V_C \quad , \quad a = 3 P_C V_C^2 \quad , \quad R = \frac{8 P_C T_C}{3 T_C}$$

وبترتيب القيم السابقة يمكن الحصول على قيم T_C، P_C على النحو التالى:

$$T_C = \frac{8a}{27 Rb} \quad ; \quad P_C = a / 27 b^2$$

ويوضح جدول (٢) قيم الثوابت الحرجة لبعض الغازات الشائعة:

جدول رقم (٢)

قيم الثوابت الحرجة لبعض الغازات الشائعة

الغاز	درجة الحرارة الحرجة (K)	الضغط الحرج (جو)	الحجم الحرج (cc/ mol)
بخار الماء	٦٤٧,٢	٢١٧,٧	٤٥,٠
هليوم	٥,٣	٢,٦	٥٧,٦
هدروچين	٣٣,٣	١٢,٨	٦٥,٠
نتروچين	١٢٦,١	٣٣,٥	٩٠,٠
أكسچين	١٥٣,٤	٤٩,٧	٧٤,٤
ثانى أكسيد الكربون	٣٠٤,٣	٧٣,٠	٩٥,٠
النشادر	٤٠٥,٦	١١١,٥	٧٢,٤
ثانى أكسيد الكبريت	٤٣٠,٣	٧٧,٦	١٢٥,٠
بخار البنزين	٥٦١,٦	٤٧,٩	٢٢٦,٤

مثال (١٧):

إذا كان غـاز ثانى أكسيـد الكربون يسلك سلوك الغاز الحـقيقى، احـسب ضغط واحد مـول عند درجة حرارة ٢٥°م وحـجم قدره ١٥٠سم^{3} . علما بأن درجـة الحرارة الحرجة له هى ٣٠٤,٣ K والضغط الحرج له ٧٣ جو.

الحل: يتم استخدام قيم T_C، P_C لحساب كل من a، b

حيث: P_C = ٧٣ جو ، T_C = ٣٠٤,٣ جو

$$\therefore \quad b = \frac{R\,T_C}{8\,P_C} = \frac{(٠,٠٨٢١)\,(٣٠٤,٣)}{٧٣ \times ٨}$$

= ٤,٢٨ × ١٠$^{-2}$ لتر مول$^{-1}$

$$a = 27\,b^2\,P_C$$

= (٧٣) (٢٧) (٤,٢٨ × ١٠$^{-2}$)^{2}

= ٣,٦ لتر^{2} جو مول$^{-1}$

بالتعويض فى مـعادلة فان درفالس واستخـدام قيمتى a، b ودرجة الحرارة ٢٥°م والحجم ١٥٠ سم^{3} يمكن حساب قيمة P عند هذه الظروف.

$$(P + \frac{a}{V^2})\,(V - b) = RT$$

$$\therefore \quad P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

حيث V = ٠,١٥ لتر ، T = ٢٩٨ K

$$\therefore \quad P = \frac{(٢٩٨)\,(٠,٠٨٢١)}{٠,١٥ - ٠,٠٤٢٨} - \frac{٣,٦}{(٠,١٥)^{2}}$$

= ٢٢٨,٦ − ١٦٠

= ٦٨,٧ جو

الحرارة النوعية للغازات:

يمكن تسخين الغـاز إما تحت ضغط ثابت، وإما تحت حجم ثـابت، ولهذا توجد لدينا حرارة نوعيـة لكل غاز تحت ضغط ثابت (C_P)، وحرارة نوعية أخرى تحت حجم ثابت (C_V).

والحرارة النوعية للغاز تحت ضغط ثابت (C_P) أعلى دائما من الحرارة النوعية تحت حجم ثابت (C_V)، وذلك لأن تسخين الغاز تحت ضغط ثابت يسمح له بالتمدد، وبذلك يبذل شغلا يحتاج إلى بعض الطاقة التى تتوافر له على هيئة حرارة. أما الغاز المسخن تحت حجم ثابت فلا يبذل شغلا ما، ولهذا لا نحتاج إلى طاقة كبيرة لرفع درجة حرارة الغاز.

والنسبة بين $C_P / C_V = \delta$ ويمكن نظريا أن نعتبر أنه إذا كانت كل الحرارة التى تعطى للغاز تتحول إلى حركة خطية للجزيئات، فإن δ = ١,٦٦٦ بافتراض أن الطاقة الداخلية للغاز مستقلة تماما عن حجمه، أى لا تعتمد على حجم الغاز، ولكن نظرا لوجود قوى تجاذب بين الجزيئات، فإن هذا الفرض غير حقيقى بالنسبة للغازات الحقيقية.

وقد وجد عمليا أن السعة الحرارية الجزيئية "Molar Heat Capcity" للغازات الحقيقية تكون أكبر من القيمة المحسوبة نظريا، وذلك بسبب إهمال جزء من الطاقة فى القيم المحسوبة. ويمكن تقسيم طاقة الجزيئات إلى نوعين: الطاقة الحركية الخطية Trans-lational، وطاقة الجزيئات الداخلية وهى تشمل طاقة اللف Rotational، وطاقة التذبذب Vibrational.

وفى حالة الغازات التى تتكون من ذرات مفردة Monoatomic مثل الغازات الخاملة، يبدو أنها لا تملك إلا الطاقة الحركية الخطية فقط، وحتى إن وجدت لها طاقة لف، فهى قليلة جدا ولا تتغير بتغير درجة الحرارة ويمكن إهمالها، وهذا يفسر السبب فى أن الغازات النادرة أو الخاملة تتفق سعتها الحرارية الجزيئية مع القيم المحسوبة.

أما بالنسبة للغازات التى تتكون جزيئاتها من ذرتين فإن لها طاقة لف وطاقة تذبذب، بالإضافة إلى حركتها الخطية، ويؤدى ذلك إلى الحيود عن قيمة (δ) المحسوبة، وكلما زاد عدد الذرات المكونة للجزيء زاد حيود قيمة (δ)، وفيما يلى قيم (δ) لبعض الغازات الشائعة.

الغاز	δ	الغاز	δ
ارجون	١,٦٦	كلوريد الهدروچين	١,٣٠
هدروچين	١,٤١	ثانى أكسيد الكربون	١,٣١
نتروچين	١,٤٠	الماء	١,٣١
اكسچين	١,٤٠	النشادر	١,٣٢

تأثير چول - طومسون Joule - Thomson Effect:

عندما يتمدد الغاز المثالى فإن طاقتـه الداخلية لا يحدث بها أى تغيير، وذلك لأن قيمة حاصل ضرب الضغط فى الحجم (PV) تبقى ثابتة قبل التمدد وبعده، وبذلك يمكن تمثيلها بخط مستقيم مواز للمحور الأفقى فى الرسم البيـانى الممثل للعلاقة بين (PV)، (P).

أما الغـازات الحقيقـية فهى تتكون من جزيـئات تقع بينها بعض قوى التـجاذب، ولهذا فإن الغـاز الحقيقى عندما يتمـدد فى الفراغ فإنه لابد أن يستخدم جـزءا من طاقته للتغلب على قوى الجذب الواقعة بين جزيئاته.

وإذا كان هذا الغاز مـعزولا تماما عن الوسط المحيط به فـإن هذا الجزء من الطاقة يجب أن يؤخذ من طاقـة الغاز نفسه، ويتـرتب على ذلك انخفاض درجة حـرارة الغاز الحقـيقى عـند تمدده. وتسلك جمـيع الغازات المعـروفة هذا المسلك، فـتنخفـض درجة حرارتها عندمـا يسمح لها بالتمدد فـجأة، فيما عدا غـاز الهدروچين وقليل من الغازات الأخرى.

وبما أن قيمة (PV) بالنسبة للـغاز الحقيقى وعـلاقتها بالضغط ليـست ثابتة على الدوام، فإنه يمكـن اعتبـار الفرق فى قـيمـة (PV) قـبل التمـدد وبعده، مقـياسا للتغـير فى درجة حرارة الغاز.

وإذا أخذنا (شكل ١-١٢) فى الاعتبار فإن الغاز عندما يتمدد من الضـغط (P_2) إلى (P_1) تنخفض درجة حـرارته، وبالنسبة للمنحـنى (٢) الذى يكون فـيـه الغاز فى درجة حرارة أعلى نسبيا (T_2)، فإن الانخفـاض فى درجة حرارته يكون قلـيلا نسبـيا؛ لأن الفرق بين قيمة (PV) قبل التمدد وبعده يكون أقل بكثـير من الغاز

(شكل ١-١٢)

عند درجة حرارة (T_1) الذى يمثله المنحنى (١)، ويكون فيـه الفرق بين قيم (PV) قبل التمدد وبعده كبير إلى حد ما.

أما المنحنى (٣) عند درجة الحرارة العالية (T_3) فإن قيمة (PV) تكون أكبر قبل التمدد من قيمتها بعد التمدد، ولهذا فإن تمدد الغاز فى هذه الحالة يكون مصحوبا بازدياد فى درجة حرارته.

أما فى حالة الضغط بالغ الارتفاع مثل (P_3) فإن قيمة (PV) فى جميع الحالات تكون أكبر قبل التـمدد عنها بعد حدوث التمدد، ولهـذا يكون تمدد الغاز فى هذه الحالة أيضا مصحوبا بازدياد فى درجة حرارته.

وأغلب الغازات الحقيقيـة تسلك عند تمددها كما فى حالة المنحنى (١)، (٢) عند درجات الحرارة المتوسطة، ويكون تمددها مصحوبا بانخفاض فى درجة الحرارة.

أما الغازات التى تشبه الغاز المثالى فى سلوكـها مثل غاز الهدروچين وغاز الهليوم فـهى تتبع فى سلوكـها المنحنـى رقم (٣) ويصحب تمددها فى درجـات الحرارة العـادية ارتفاع طفـيف فى درجة حـرارتها، ولكن عند تبـريد هذه الغازات إلى درجـات حرارة منخفضة فإنها تسلك مسلك بقية الغازات التى يمثلها المنحنيات رقم (٢)، (١).

إسالة الغازات Liquefaction of Gases:

يتضح من دراسة الظواهر الحرجة أنه يمـكن إسالة الغازات بشرط أن تكون درجة حرارتها أقل من درجة حرارتها الحرجة وذلك بتأثير ضغوط عالية.

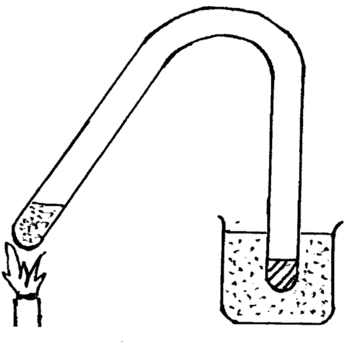
ونظرا لأن ما يعـرف بالغازات الدائمة مـثل الهليوم، والهـدروچين، والنتروچين والأكسچين لهـا درجات حرارة منخفـضة جدا، فقـد احتاج الأمر إلى اسـتخدام طرق خاصة لإسالتها عند درجات حرارة أدنى من درجات حرارتها الحرجة.

وتتميز الغازات بأن الطاقة الحركية لجزيئاتها عالية جدا، ولهذا فإن جزيئاتها تكون دائما فى حركة مستـمرة سريعة وعشوائية، أما السوائل فإن قـوى التجاذب بين جزيئاتها قوية إلى حد ما، وبذلك يتهيأ لها وزن وحـجم معلوم. وتصبح جزيئاتها أقل حرية فى حركتها من جزيئات الغاز.

ويؤدى خفض درجة حرارة الغاز إلى تقليل الطاقة الحركية لجزيئاته، كما أن زيادة الضغط الواقع على الغاز يؤدى إلى حدوث نوع من التلاصق بين هذه الجزيئات، وعندئذ يمكن بخفض درجة الحرارة وزيادة الضغط تحويل الغاز إلى سائل.

وقد كان العالم فاراداى (١٨٢٣م) أول من قـام بدراسة منتظمة لإسالة الغازات، وتمكن من إسالة عدة غازات بخفض درجة حرارتها وزيادة الضغط الواقع عليها.

وقد استـخدم فاراداى جهـازا مبسطا كـما فى (شكل ١ ـ ١٣)، وهو يتكون من أنبوبة زجاجـية على شكل حرف (U) ووضع المادة فى أحد طرفيهـا وقام بتسخين هذا الطرف، على حين غمر الطرف الآخر للأنبوبة فى مخلوط مبرد. وعند تصاعد الغاز من طرف الأنبوبة السـاخن يزداد الضغط فى داخلها، وعند وصول الغـاز إلى الطرف البارد من الأنبوبة يتحول جزء منه إلى سائل نتـيجة لخفض درجة حرارته وزيادة الضغط الواقع عليه.



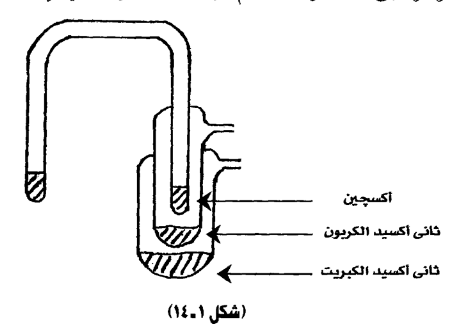
(شكل ١ ـ ١٣)

وقد تمكن فـاراداى من إسالة بعض الغازات بهذه الطريقـة مثل غاز ثانى أكـسيد الكربون، وكبريتيد الهدروچين، وغاز الكلور، والنشادر، وثانى أكسيد الكبريت، ولكنه فشل فـى إسالة غازات أخـرى مثل الأكـسچين والنتـروچين، والهليوم، والـهدروچين ولذلك أطلق على هذه الغازات اسم الغـازات الدائمة "Permanent Gases" مع العلم بأن فـاراداى استـخدم ضـغطا قدره ٣٠٠٠ مم زئبـق. والسبب فى هذا الفـشل هو أن فاراداى لم يستطع تبـريد هذه الغازات الأخيرة إلى ما دون درجة حرارتـها الحرجة التى تتميز بانخفاضها انخفاضا كبيرا.

وقد استخدمت بعد ذلك طرق أخرى لإسالة مثل هذه الغازات الدائمة أهمها:

طريقة بكتيت Pictet Method (١٨٧٧م):

نجح العالم بكتيت فى إسالة غازى الأكسچين والهدروچين بطريقة تتابع التبريد واستخدم فى هذا جهازا كالمبين فى (شكل ١ ـ ١٤) وهو يتكون من أنبوبة ثلاثية الجدران، ووضع فى الغلاف الخارجى ثانى أكسيد الكبريت المسال، ووضع فى الغلاف الثانى ثانى أكسيد الكربون المسال، وعند تبخير هذه السوائل تبخيرا سريعا أمكن الحصول على درجة حرارة منخفضة، وتمكن بذلك «بكتيت» عن طريق التبريد المتتابع الوصول إلى درجة حرارة -١٣٠ْم، وكانت هذه الدرجة كافية لإسالة غاز الأكسچين.

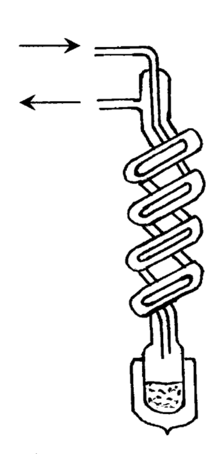


(شكل ١ـ١٤)

وقد تمكن «بكتيت» من الوصول إلى درجات حرارة أقل من ذلك تصل إلى نحو -٢١٨ْم للأكسچين ونحو -٢٢٨,٧ْم للنيون، ونحو -٢٣٩,٩ْم للهدروچين، ونحو -٢٦٧,٨٤ْم للهليوم باستخدام الضغط والتبريد المتتابع.

طريقة ليند ـ هامبسون Lind Hampson (١٨٩٥م):

تعتمد هذه الطريقة على استخدام تأثير «چول ـ طومسون» وفيها يضغط الهواء الخالى من ثانى أكسيد الكربون والرطوبة والمواد العضوية ويمرر فى أنبوبة حلزونية تحت ضغط ٢٠٠ جو، ويحيط بهذه الأنبوبة غلاف تبريد يحتوى على غاز النشادر (شكل ١ ـ ١٥). وعند خروج الهواء البارد والمضغوط من فتحة ضيقة ينخفض ضغطه من ٢٠٠ جو إلى ١١ جو فجأة، فيبرد الهواء نتيجة لتمدده الفجائى بتأثير چول ـ طومسون؛ لأنه استخدم جزءا من طاقته الداخلية للتغلب على قوى التجاذب بين جزيئاته الناشئة عن الضغط العالى.



(شكل ١ ـ ١٥)

وقد نجح «ليند» فى إسالة بعض الغازات الدائمة مثل الأكسچين والنتروچين باستخدام هذه الطريقة.

طريقة كلود ـ هيلان Cloud - Haylan:

تعتمد هذه الطريقة على التمدد الأديباتى للغاز "Adiabatie Expansion"، وفيها يسمح للهواء أن يعمل شغلا ميكانيكيا مما يساعد على خفض درجة حرارته بشكل أكبر من الطريقة السابقة.

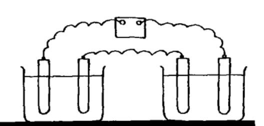
ويستخدم لهذا الغرض جهاز يضغط فيه الهواء بمكبس خاص، ويمر الهواء فى خلال أنبوبة خاصة ومنها ينتقل الهواء إلى منطقة واسعة حيث يتمدد ويعمل شغلا على مكبس فى الآلة. ويعاد ضغط الغاز بواسطة المكبس الآلى عدة مرات حتى يتحول إلى سائل.

وقد استخدمت هذه الطريقة فى إسالة عدد كبير من الغازات، وأمكن بواسطتها إسالة غاز الهليوم عام ١٩٠٨م.

الباب الثانى

الحالة السائلة

Liquid State



توجد المادة فى حالات ثلاث هى الحالة الغـازية، والحالة السائلة، والحالة الجامدة أو الحالة الصلبة.

ويقع الفرق بين هذه الحالات الثلاث فى كميـة الطاقة الحركية التى تمتلكها جزيئات المادة، فالطاقة الحركيـة للجزيئات تكون أعلى ما يمكن فى الحالة الغازية، ولهذا نجد أن قوى التجاذب بين جزيئات الغازات ضـعيفة إلى حد كبير مما يسمح لها بقدر كبير من حرية الحركة، كما يسمح لها بالابتعاد بعضها عن بعض.

ومما يؤكد ذلك أن الغازات تسـتطيع أن تملأ أى حيز توضع فيه، كـما أنها تنتشر سـريعا من مكان إلى آخر، فنحن نستطيع أن نشم رائحـة الشواء من بعد، كما أننا نشم رائحة الحريق من مسافات بعيدة عن مكان النيران.

وعندمـا يتعرض الـغاز إلى التـبريد أو الانضـغاط، تقل الطاقـة الحركـية لجزيئاته، ويقتـرب بعضها من بعض، فتزداد بذلك قوى التـجاذب بينها. وعندما تنخفض درجة حرارة الغـاز إلى حد معين تبدأ جزيئاته فى التجمع مـعا ويتحول الغاز إلى سائل.

وإذا استمرت درجة حرارة السائل فى الانخفاض، تقل أيضا الطاقة الحركية لجزيئاته وتزداد قوى التجاذب بينها إلى حد كـبير، وعند حد معين يتحول السائل إلى مادة جامدة.

وتتناسب قـوى التجـاذب بين الجزيئات تـناسبا عـكسيا مع الأس الـسابع للمسافات التى تفـصل بينها، ولهذا فإن قوى التجاذب بينهـا تكون عظيمة القدر عندما تفصل الجزيئـات مسافات صغيرة لا تزيد على قطر هذه الجـزيئات كما فى حالة السـوائل. وهذه القوى الهائلة هى التى تعطى السـوائل خواصها المعـروفة،

وهى التى تتغلب على الطاقة الحركية للجـزيئات، ولهذا لا تستطيع جزيئات السوائل أن يهرب بعضـها من بعض كما فى حـالة الغازات، كما أنهـا تجعل للسوائل حجـما ثابتا وتجعلها أكثر كثافة.

وتصل قوى التماسك «Cohesive Forces» بين جزيئات السوائل إلى حد هائل يصل إلى عدة آلاف من وحـدات الضغط الجـوى، ولهذا نجد أن الطبـقة الخارجـية من جزيئات السائل تضغط على جسم السائل بقوة هائلة، وينتج عن ذلك أن تصبح السوائل غير قـابلة للانضغاط؛ لأن إضافـة عدة وحدات من الضغط الجـوى إلى هذه القوى لا يحدث إلا تأثيرا طفيفا فى حجم السائل.

ولا يعنى ذلك أن جزيئات السائل قد فقدت قدرتها على الحركة تماما، بل ما زال لها قـدر معين من حرية الحركـة، ولهذا نجد أن السوائل تأخـذ دائما شكل الإناء الذى توضع فيه.

خواص السوائل:

أهم الخواص التى تتميز بها السوائل عن غـيرها هى الضغط البخارى، والتبخر، ودرجة الغليان، وخاصية التوتر السطحى، واللزوجة التى تميز سائلا عن آخر.

الضغط البخارى Vapour Pressure:

نحن نعرف جميـعا أن الملابس المبللة بالماء، عند تعليقها فى الهواء، تفـقد ما بها من ماء تدريجيا، ثم تجف تماما فى نهاية الأمر.

كذلك إذا وضعنا قليلا من الماء فى إناء مفـتوح وتركناه في الهواء، فإننا نجد بعد مدة أن مستوى الماء فى هذا الإناء قد انخفض إلى حد ما، ثم يختفى منه الماء تماما بمرور الوقت.

وتعرف هذا الظاهرة باسم التبخر «Evaporation» وفيها تتحول جزيئات السائل إلى ما يشبه جـزيئات الغاز، وتنطلق بحرية فى الهواء، ويعنى هذا أن الـسائل قد تحول إلى بخار.

ونظرا لأن الطاقة الحركية لجزيئـات المادة تتناسب تناسبا طرديا مع درجة الحرارة، فإن الطاقة الحركية لجزيئات السائل تزداد بزيادة درجة الحرارة، بذلك يزداد تبخر السائل.

وعند ثبـوت درجة الحـرارة لا تكون الطاقـة الحركـية لجـميع جـزيئات الـسـائل متساوية، أى أنها لا تنطلق جميـعا بسرعة واحدة، بل تكون هناك بعض الجزيئات التى

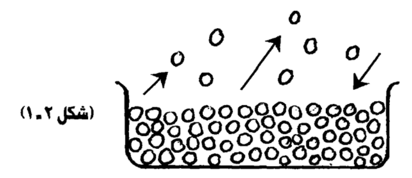
تقل طاقتها الحركية عن متوسط الطاقة الحركية لأغلب جزيئات السائل، كما أن هناك نسبة أخرى من الجزيئات تكون طاقتها الحركية أعلى من هذا المتوسط.

وتستطيع بعض هذه الجزيئات ذات الطاقة الحركية العالية أن تتغلب على قوى التجاذب بينها وبين بقية جزيئات السائل، وأن تهرب من سطح السائل صاعدة إلى الفراغ الواقع فوق هذا السطح.

وعندما يزدحم هذا الفراغ بجزيئات السائل الهاربة، تحدث بينها بعض الاصطدامات، مما يقلل من الطاقة الحركية لبعض هذه الجزيئات، فتعود مرة أخرى إلى سطح السائل.

وعند كل درجة حرارة تحدث حالة اتزان بين عدد الجزيئات التى تترك سطح السائل، وبين عدد الجزيئات التى تعود إليه فى وحدة الزمن.

وتمثل الجزيئات التى تبقى بالضغط البخارى لهذا السائل، وتزيد نسبة هذه الجزيئات بارتفاع درجة الحرارة، وتقل بانخفاضها، ولهذا فإن الضغط البخارى للسائل لا يعتمد على كمية السائل، ولكنه يعتمد أساسا على درجة الحرارة.



(شكل ٢ ـ ١)

ومن الواضح أن هروب بعض الجزيئات عالية الطاقة من سطح السائل سوف يؤدى إلى خفض متوسط الطاقة الحركية للجزيئات التى تتبقى فى هذا السائل، ويترتب على ذلك أن عملية التبخر تؤدى إلى خفض درجة حرارة السائل.

وعند رفع درجة حرارة السائل، تزداد سرعة التبخر لأن متوسط الطاقة الحركية لجزيئات السائل قد زاد، وزاد معها المعدل الذى تترك به الجزيئات عالية الطاقة سطح السائل.

ويختلف معدل التبخر من سائل إلى آخر؛ لأن قوى التجاذب بين الجزيئات تختلف من سائل إلى آخر، ومثال ذلك كل من الإثير والماء، ففى حالة الإثير تكون قوى التجاذب بين جزيئاته ضعيفة إلى حد ما، ولهذا لا تحتاج جزيئات الإثير إلى طاقة

عالية كى نتغلب على قوى التجاذب الضعيفة الواقعة بينها. أما فى حالة الماء، فإن قوى التجاذب بين جزيئاته عالية، ولهذا لا تحتاج جزيئات الماء التى قد تهرب من سطحه وتتحول إلى بخار، إلى طاقة أعلى بكثير من مثيلتها فى حالة الإثير. ولهذا السبب فإنه عند نفس درجة الحرارة يعد الإثير أكثر تطايرا وأعلى فى ضغطه البخارى عن الماء.

الحرارة الكامنة للتبخر (التصعيد):

نفرض أننا وضعنا قدرا معينا من سائل ما فى حيز مقفل، فإن هذا السائل سوف يكون له ضغط بخارى معين عند درجة حرارة معينة. ولنفرض أننا وصلنا الفراغ الواقع فوق سطح السائل بمضخة ماصة، فإن البخار الواقع فوق سطح السائل سيزاح، مما يؤدى إلى اختلال عملية الاتزان السابقة، وينتج عن ذلك صعود عدد آخر من جزيئات السائل ليملأ هذا الفراغ، وزيادة عدد الجزيئات الصاعدة من سطح السائل على عدد الجزيئات العائدة إليه.

ونظرا لأن الجزيئات ذات الطاقة العالية هى التى تترك سطح السائل، فإن متوسط الطاقة الحركية للجزيئات التى تبقى فى السائل سوف يقل. ويعنى ذلك أن درجة حرارة السائل ستنخفض بالتبخير، وإذا أريد إجراء عملية التبخر دون تغير فى درجة حرارة السائل، فلابد من تزويد السائل بطاقة من الخارج لحفظ درجة حرارته ثابتة.

ويطلق على كمية الحرارة التى يزود بها السائل لتبخيره دون رفع درجة حرارته اسم الحرارة الكامنة للتصعيد «Latent Heat of Vaporization»، وهى تقاس عادة بعدد السعرات اللازمة لتبخير واحد جرام من السائل دون رفع درجة حرارته.

تأثير الحرارة على الضغط البخارى لسائل:

يتبين مما سبق أن رفع درجة حرارة سائل ما يؤدى إلى زيادة عدد الجزيئات التى تترك سطحه فيزيد بذلك الضغط البخارى للسائل.

ومما يساعد على زيادة الضغط البخارى أن رفع درجة الحرارة يؤدى إلى خفض التوتر السطحى للسائل، وبذلك لا تحتاج الجزيئات التى تترك سطح السائل إلى السرعات العالية لمغادرتها سطح السائل، التى تلزم لها عندما يكون السائل باردا.

ويمكن تمثيل تغير الضغط البخارى بتغير درجة الحرارة بالمعادلة التالية:

$$\log P = \frac{a}{T} + b$$

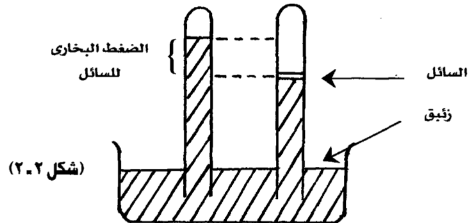
حيث P هى الضغط البخارى للسائل، و a، b ثابتين.

تعيين الضغط البخارى لسائل:

هناك طريقتان لتعيين الضغط البخارى للسائل، تعرف إحداهما باسم الطريقة الساكنة «Static Method»، وتعرف الأخرى باسم طريقة الغاز المشبع «Gas Saturation Method».

١ - الطريقة الساكنة:

الجهاز المستخدم فى هذه الطريقة جهاز بسيط، يتكون من أنبوبتين بارومتريتين، تملأ الأولى منهما بالزئبق فقط، على حين تملأ الأنبوبة الثانية بالزئبق وتوضع بها بضع قطرات من السائل المراد تعيين ضغطه البخارى، وفى هذه الحالة يعلو السائل فوق سطح الزئبق.



(شكل ٢ - ٢)

وبعد مضى وقت قليل يبدأ السائل فى التبخر، وعند الوصول إلى حالة الاتزان بين السائل وبخاره، يحدث انخفاض فى سطح الزئبق فى الأنبوبة الثانية نتيجة لضغط بخار السائل. يدل الفرق فى ارتفاع عمود الزئبق فى الأنبوبتين على الضغط البخارى للسائل عند درجة حرارة التجربة.

٢ - طريقة الغاز المشبع:

تؤخذ كمية معلومة الوزن من السائل المراد تعيين ضغطه البخارى وتحفظ عند درجة حرارة ثابتة، ثم يمرر فى هذه العينة تيار بطىء من غاز خامل مثل غاز النتروچين على هيئة فقاعات.

وعند مرور هذه الفقاعات فى السائل، تتشبع ببخار السائل وتحمله معها عندما تصعد إلى سطح السائل، ويطلق هذا البخار فى الهواء. وبمرور الوقت تحمل هذه الفقاعات معها كميات محسوسة من بخار السائل مما يؤدى إلى نقص وزنه.

ويعد النقص فى وزن السائل معادلا لوزن البخار الذى حملته معها فقاعات الغاز وأطلقته فى الهواء.

وإذا فرضنا أن وزن السائل المتحول إلى بخار = g جرام

وأن الحجم الذى يشغله هذا البخار = V

ووزن السائل الجزيئى = M

فإنه يمكن حساب ضغطه البخارى P عند درجة الحرارة T من المعادلة العامة للغازات.

$$PV = n\,RT \qquad \therefore\ P = n\,\frac{RT}{V}$$

∴ الضغط البخارى $P = \frac{g}{M}\,\frac{RT}{V}$

مثال (١):

عند إمرار ٣٠ لترا من غاز النتروچين الجاف خلال ٥٠ جراما من رابع بروميد الكربون (CBr_4) عند درجة حرارة ٢٧ْ سلزيوس، كان وزن السائل المتبقى عند حالة الاتزان ٤٨,١٧٥ من الجرامات.

احسب الضغط البخارى لرابع بروميد الكربون.

الحل: الوزن الجزيئى لرابع بروميد الكربون

= ١٢ + (٤ × ٨٠) = ٣٣٢ جرام

∴ كمية رابع بروميد الكربون التى تبخرت (g)

= ٥٠ − ٤٨,١٧٥ = ١,٨٢٥ جرام

وبما أن حجم الغاز المستخدم (V) = ٣٠ لترا

ودرجة الحرارة (T) = ٢٧ + ٢٧٣ = ٣٠٠ْ مطلقة

∴ ضغط بخار السائل المشبع

$$P = \frac{g}{M}\,\frac{RT}{V} =$$

$$= \frac{١,٨٢٥ \times ٠,٠٨٢ \times ٣٠٠}{٣٣٢ \times ٣٠} = ٠,٠٠٤٥ \text{ جو}$$

ويساوى ٠,٠٠٤٥ × ٧٦٠ = ٣,٤٢ سم زئبق.

مثال (٢):

احسب ضغط بخار الماء المشبع عند ٢٧° سلزيوس، إذا علمت أن ١٠٠ لتر من غاز الهليوم الجاف عند إمرارها فى ٦٥,٤٤ من الجرامات من الماء، تركت وراءها ٦٣,١٣ جرام من الماء.

الحل: الوزن الجزيئى للماء H_2O (M) = ١٦ + ٢ = ١٨ جرام.

وزن الماء المتبخر (g)

= ٦٥,٤٤ - ٦٣,١٣ = ٢,٣١ جرام

حجم الغاز المستخدم (V) = ١٠٠ لتر

درجة الحرارة (T) = ٢٧ + ٢٧٣ = ٣٠٠° مطلقة

∴ ضغط البخار المشبع

$$P = \frac{g}{M}\frac{RT}{V}$$

$$= \frac{٢,٣١ \times ٠,٠٨٢ \times ٣٠٠}{١٨ \times ١٠٠} = ٠,٠٣٢ \text{ جو}$$

= ٠,٠٣٢ × ٧٦٠ = ٢٤,٣٢ سم زئبق

نقطة الغليان:

لكل سائل درجة حرارة خاصة يغلى عندها وتعرف باسم نقطة الغليان.

وعند تسخين سائل ما تبدأ بعض فقاعات البخار فى التكون فى وسط السائل، وتحتوى كل فقاعة من هذه الفقاعات على ملايين من جزيئات السائل على هيئة بخار. وعندما يكون ضغط البخار فى هذه الفقاعات منخفضا، فإن هذه الفقاعات لا تصمد طويلا، وتنهار قبل أن تصل إلى سطح السائل.

أما إذا كان ضغط البخار فى هذه الفقاعات مثل الضغط الجوى الواقع على سطح السائل، فإنها تصعد إلى سطح السائل وتتصاعد منها جزيئات البخار فى الهواء.

وهكذا يمكن القول بأن السائل يغلى عندما يصبح ضغط بخاره مساويا للضغط الجوى الواقع على سطح السائل، ولهذا نجد أن الماء يغلى عند ١٠٠° سلزيوس عند سطح البحر أى تحت ضغط جوى مقداره ٧٦٠ مم زئبق، ولكن إذا انخفض الضغط

الجــوى عن ذلك فإن الماء يغلى عنــد درجة حــرارة أقل من ١٠٠ْ، ومثــال ذلك أن الماء يغلى عند ٩٠ْ سلزيوس فقط على قمــة جبل ارتفاعه نحو ثلاثة كيلومــترات، كما يغلى عند ١٠٢ْ سلزيوس إذا زاد الضغط الجــوى ووصل إلى ٨١٦ سم زئبق. ويغلى الماء فى القاطرة البخارية عند ١٥٠ْ سلزيوس بسبب الضغط المرتفع داخل غلاية القاطرة.

ويلاحظ أن درجة غــليان السائل تــظل ثابتة حتــى يتم تحول السائــل إلى بخار، ويلزم تزويد السائل بطاقة حرارية حتى يتحول إلى البخار، وتعرف كمية الحرارة اللازمة لتحويل واحد جرام من الماء إلى بخار تحت ضغط ثابت باسم الحرارة الكامنة للتصعيد، وهى تساوى ٥٣٩ سعرا فى حالة الماء.

درجة الحرارة الحرجة Critical Temperature:

إذا وضعنا قدرا صــغيرا من الماء فى إناء من الصلب يتحــمل الضغط المرتفع، ثم سخنا هذا الماء تدريجيــا، فإنه بزيادة درجة الحرارة يزداد عدد الجــزيئات التى تترك سطح الماء وتتحول إلى بخار يشغل الفراغ الواقع فوق سطحه.

ومن الطبيعى أن يزداد ضغط بخار السائل فوق سطحه بزيادة درجة الحرارة بسبب تصاعد أعداد أخرى من جزيئات الماء. وعندما يزدحــم هذا الحيز المقفل بجزيئات البخار تبدأ هذه الجــزيئات فى الاقتــراب من بعضهــا البعض، فى الوقت الذى يؤدى فــيه رفع درجة الحرارة إلى تقليل كثافة الماء وتباعد جزيئاته بعضها عن بعض.

وعند درجة حرارة معينة تصبح المسافات الــتى تفصل بين جزيئات البخار مساوية للمسافات الــتى تفصل بين جزيئات السائل، وعند هذه الدرجة يخــتفى السطح الفاصل بين السائل والبخار.

اختفاء سطح السائل عند الوصول إلى درجة الحرارة الحرجة

وجود سطح فاصل بين جزيئات البخار وجزيئات السائل عند بداية التسخين

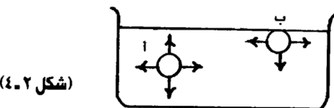
(شكل ٢-٣)

وتعرف هذه الدرجة باسم الدرجة الحرجة، وهى للماء ٣٧٤° سلزيوس. وتعنى درجة الحرارة الحرجة أن السائل إذا سخن فوق هذه الدرجة فإنه سيتحول إلى بخار مهما كان الضغط الواقع عليه. كذلك تعنى أن بخار السائل عند هذه الدرجة لا يمكن أن يتحل إلى سائل مهما كان الضغط الواقع عليه.

ولكل سائل درجة حرارة حرجة خاصة به، فهى للنشادر مثلا ١٣٢,٤°، ولثانى أكسيد الكربون ٣١,١°، وللأكسچين -١١٨,٨°، وللنتروچين -١٤٧,١°.

التوتر السطحى Surface Tension:

إذا أخذنا أحد الجزيئات التى تقع فى وسط سائل ما مثل الجزىء (أ) فى شكل (٢ ـ ٤)، نجد أن هذا الجزىء محاط من جميع الجهات بجزيئات السائل الأخرى، أى أن قوى الجذب الواقعة على هذا الجزىء متساوية من جميع الجهات، ولهذا فإن هذا الجزىء يستطيع التحرك فى أى اتجاه.



(شكل ٢ ـ ٤)

أما إذا أخذنا أحد الجزيئات التى تقع على سطح السائل، مثل الجزىء (ب)، نجد أن قوى الجذب الواقعة عليه من الجزيئات المحيطة به يمينا ويسارا، وإلى الأمام والخلف متساوية، ولكن لا يوجد ما يجذب هذا الجزىء إلى أعلى، ولهذا فإن قوى الجذب الواقعة عليه من الجزيئات التى تقع أسفله لا تجد ما يعادلها من الناحية الأخرى.

ويحدث هذا بالنسبة لجميع الجزيئات التى تقع على سطح السائل فهى تنجذب بقوة إلى داخل السائل مما يؤدى إلى انكماش سطح السائل إلى أقل مساحة ممكنة. ويمكن مشاهدة ذلك عند إسقاط قطرة من الماء مثلا من قطارة، فإن قطرة الماء تكون على هيئة كرة بسبب هذه الظاهرة؛ لأن سطح الكرة هو أقل مساحة بالنسبة لأى حجم من الحجوم.

ويمكن تشبيه سطح السائل بغشاء مرن من المطاط يمسك بجميع جزيئات السائل فى داخله، ويبدو من ذلك أن سطح السائل يسلك وكأنه غشاء مشدود فى حالة توتر، ولهذا يقال أن السوائل لها توتر سطحى متساو فى جميع الاتجاهات، وفى جميع النقاط التى تقع على سطح السائل، وهو ما يجعل جميع السوائل لها سطوح أفقية مستوية تماما.

ويترتب على ذلك أنه لزيادة سطح السائل، أى زيادة مساحته، ضد قوى الجذب السابقة لابد من بذل قدر من الطاقة، ولذلك يعرف التوتر السطحى للسائل بأنه الشغل اللازم لزيادة مساحة سطحه بمقدار واحد سنتيمتر مربع.

والطاقة الحرة للسطح Free Energy، وهى تقدر بوحدات الإرج لكل واحد سنتيمتر مربع هى أيضا الشغل اللازم لزيادة سطح السائل بمقدار واحد سنتيمتر مربع، ولهذا فإن طاقة السطح، والتوتر السطحى متساويان حسابيا.

وتؤدى ظاهرة التوتر السطحى للسوائل إلى ارتفاع السوائل فى الأنابيب الشعرية.

وتعتمد خاصية التوتر السطحى على نوع السائل وعلى درجة الحرارة، فالتوتر السطحى للزئبق أعلى منه فى حالة الماء، ويمكن مشاهدة ذلك إذا ألقينا بقليل من الماء على سطح أملس مثل الزجاج، على حين أن الزئبق لا ينتشر بهذا الأسلوب، بل يتجمع على هيئة قطرات كروية الشكل؛ لأن قوى التماسك بين الجزيئات «Cohesion» فى حالة الزئبق أكبر من قوى الالتصاق «Adhesion» بين جزيئات الزئبق وجزيئات الزجاج.

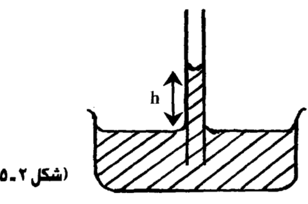
تأثير درجة الحرارة على التوتر السطحى:

عند رفع درجة حرارة سائل ما فإن الطاقة الحركية لجزيئات السائل تزداد، وتتغلب الجزيئات على قوى التجاذب الواقعة بينها، وتبدأ فى الابتعاد بعضها عن بعض مما يؤدى إلى تمدد السائل.

وتعتمد القوى المؤثرة على جزيئات سطح السائل، والتى تجذب هذه الجزيئات إلى الداخل، على عدد جزيئات السائل فى وحدة الحجوم. ونظرا لتمدد السائل بالحرارة يقل عدد الجزيئات التى تشغل وحدة الحجوم، وبذلك تقل قوى الجذب الناتجة من هذه الجزيئات، ويقل معها التوتر السطحى للسائل بارتفاع درجة الحرارة.

قياس التوتر السطحى لسائل:

عند وضع أنبوبة شعرية مفتوحة الطرفين فى إناء به سائل، فإن السائل سوف يصعد فى هذه الأنبوبة حتى يصل إلى ارتفاع معين، ويكون وزن السائل الذى ارتفع فى الأنبوبة مساويا للقوة الناشئة عن التوتر السطحى للسائل.



(شكل ٢-٥)

ويمكن حساب التوتر السطحى للسائل من العلاقة التالية:

$$\gamma = h g d r$$

حيث γ هو التوتر السطحى،

h ارتفاع السائل فى الأنبوبة الشعرية،

g عجلة الجاذبية الأرضية،

d كثافة السائل،

r نصف قطر الأنبوبة الشعرية.

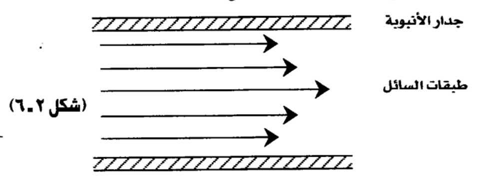
اللزوجة Viscosity:

تعد اللزوجـة إحدى الخواص المميـزة للسوائل، وهى عبـارة عن مقياس لسـرعة سريان السائل بتأثيـر قوى معينة. وتختلف سرعة السريان من سـائل لآخر، فالماء أسرع فى سريانه من الجليـسرين، وبذلك يعد الماء أقل لزوجة من الجليـسرين عند نفس درجة الحرارة.

وتنشأ اللزوجة من اختـلاف قوى الاحتكاك بين طبقات السائل فى أثناء حـركتها بالنسبة لبعضها البعض، وبذلك يمكن القول بأن احتكاك الطبقات المتجاورة فى الجلسرين أكبر من احـتكاك الطبقات المتجـاورة فى الماء، ولهذا تقل سرعة سريـان الجليسرين عن سرعة سريان الماء، ويصبح الجليسرين أكثر لزوجة من الماء.

وإذا فرضنا أننا وضعنا سائلا ما فى أنبوبة ضيقة وأثرنا عليه بقوة ما مثل فرق فى الضغط بين طرفى الأنبوبة، فإن السائل يبدأ فى السريان فى الأنبوبة، ولكن السرعة التى تتحرك بها طـبقات هذا السائل تختلف من طبقـة إلى أخرى، فالطبقة الرقيـقة الملامسة لجدار الأنبوبة تكون ساكنة تقـريبا، وتتزايد سرعة حركة الطبقـات كلما بعدنا عن جدار

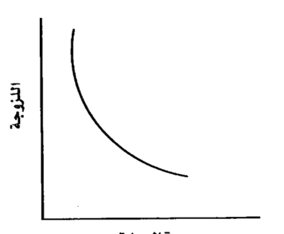
الأنبوبة، وتصل هذه السرعة إلى أقصاها فى الطبقات الوسطى من السائل، ثم تقل بعد ذلك تدريجيا حتى تصل إلى جدار الأنبوبة المقابل.



(شكل ٢-٦)

ويعمل هذا الاحتكاك بين طبقات السائل على مقاومة الحركة ويؤدى إلى ظاهرة اللزوجة.

وتتأثر لزوجة السوائل بدرجة الحرارة فهى تقل بارتفاع درجة الحرارة، وتزيد بانخفاضها، والسبب فى ذلك هو زيادة الطاقة الحركية لجزيئات السائل برفع درجة حرارته.



(شكل ٢-٧)

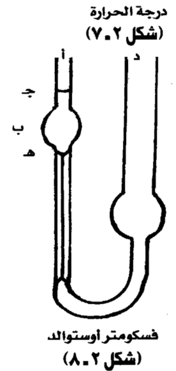
تعيين معامل اللزوجة:

يستخدم لهذا الغرض جهاز خاص يعرف باسم «فسكومتر أوستوالد» "Ostwald Viscometer"، أو مقياس اللزوجة لأوستوالد (شكل ٢-٨).

ويتكون هذا الجهاز كما فى الشكل المقابل من أنبوبة (أ) بها انتفاخ (ب) متصل بواسطة أنبوبة شعرية بأنبوبة أخرى أوسع منها (د).

ولتعيين معامل اللزوجة لسائل، تتبع الخطوات التالية:

١ - يوضع حجم معلوم من السائل المراد تعيين لزوجته فى الأنبوبة (د)، ثم يسحب هذا



فسكومتر أوستوالد
(شكل ٢-٨)

السائل إلى الأنبوبة (أ) بواسطة أنبوبة مطاطية حتى يصل سطح السائل فيها إلى علامة محددة ولتكن (جـ).

٢ ـ نسمح للسائل بالانسياب فى الأنبوبة (أ) حتى يصل إلى علامة أخرى ولتكن (هـ)، ويعين الزمن الذى استغرقه السائل فى الانسياب من (جـ) إلى (هـ)، ولنفرض أن هذا الزمن (t).

٣ ـ بفرض أن (I) هو الفرق بين ارتفاعى سطح السائل فى الانتفاخين، و(d_1) كثافة السائل، و(g) عجلة الجاذبية الأرضية، فتكون القوة المحركة للسائل خلال الأنبوبة الشعرية (P_1)

$$P_1 = I\, d_1\, g \; \ldots\ldots \qquad (1)$$

٤ ـ بإعادة التجربة تحت نفس الظروف وباستعمال سائل آخر مع قياس الزمن اللازم لانسيابه من (جـ) إلى (هـ) تصبح القوة المحركة له هى:

$$P_2 = I\, d_2\, g \; \ldots\ldots \qquad (2)$$

حيث d_2 هى كثافة السائل الثانى.

وبقسمة المعادلتين (١)، (٢) ينتج أن:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{Id_2g}{Id_1g} = \frac{d_2}{d_1}$$

وقد وجد أن معامل اللزوجة (η) يعطى بالمعادلة التالية:

$$\eta = \frac{\pi P r^4 t}{d\, V I}$$

حيث V حجم السائل، وهو مقدار ثابت لأننا نستخدم نفس الفسكومتر فى التجربتين، وعلى ذلك يمكن إمرار نفس الحجم من السائلين مسافة واحدة، ويمكن إيجاد اللزوجة النسبية لسائل بحساب النسبة بين لزوجته ولزوجة الماء عند نفس درجة الحرارة، وباستخدام المعادلة التالية:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{t_2 d_2}{t_1 d_1}$$

وبمعلومية لزوجة الماء (η_1)، وكثافة الماء d_1، وكثافة السائل d_2، وزمن الماء t_1، والسائل t_2 يمكن حساب معامل لزوجة السائل η_2.

معادلة كلاوزيس وكلابيرون Clausius - Clapeyron Equation:

توضح هذه المعادلة العلاقة بين الضغط البخـارى لسائل ما ودرجة الحرارة. وكما ذكرنا سابقا فإن الضغط البخارى يزداد دائما بارتفاع درجة الحرارة.

وقد وجـد العالمان «كلاوزيوس وكلابيـرون» أن هناك علاقة خطيـة بين لوغاريتم الضغط البخارى ومقلوب درجة الحرارة المطلقة والذى تمثله المعادلة التالية:

$$\log P = \text{Constant} - \frac{\Delta H_V}{2.3\,RT}$$

حيث ΔH_V هى حرارة التبخر المولارية معـبرا عنها بأى وحدة حرارة لكل مول وليكن چول/ مول، R هى ثابت الغازات معبرا عنه بالقيمة ٨,٣١ چول/ مول ـ درجة مطلقة، P هو الضغط البخارى للسائل.

وفى حالة استخـدام العلاقة السابقة لمقارنة الضغط البـخارى للسائل عند درجتى حرارة مختلفتين T_1، T_2 فإن المعادلة تأخذ الصيغة التالية:

$$\log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_V}{2.3\,RT} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

حـيث الضـغط البخـارى للسـائل P_1، P_2 عند درجـتى الحرارة T_1، T_2 على الترتيب.

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة «كلاوزيوس ـ كلابيرون».

مثال (٣):

إذا كانت درجة الغليـان العادية للكلوروفورم $CH\,Cl_3$ هى ٣٣٤ْ درجة مطلقة، وضغـطه البخـارى عند ٣٢٨ْ درجة مطلقـة هو ٠,٨٢٤ جو. احـسب حرارة تـبخـير الكلوروفورم (ΔH_V) فى المدى الحرارى المذكور.

الحل: حـيث إن درجة الغليـان العادية تعنـى أن الضغط البـخارى للسـائل هو الضغط الجوى عند هذه الدرجة:

∴ T_1 = ٣٢٨ مطلقة ، P_1 = ٠,٨٢٤ جو

T_2 = ٣٣٤ مطلقة ، P_2 = ١,٠٠ جو

$\therefore \Delta H_V$ = س ؟

بالتعويض فى معادلة كلاوزيوس ـ كلابيرون التالية:

$$\log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_V}{2.3\ RT} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\log \left(\frac{1.00}{0.824} \right) = \frac{\Delta H_V}{(2.3)(8.3)} \left(\frac{334 - 328}{(328)(334)} \right)$$

$\therefore \Delta H_V$ = ٢٩٣٩٠ چول/ مول

= ٢٩,٣٩ كيلو چول/ مول

مثال (٤):

احسب نقطة غليان الماء عند ضغط قدره ٠,٦٩٥ جو، علمـا بأن حرارة التبخير للماء هى ٤٠,٧ كيلو چول/ مول.

الحل: نقطة غليان الماء العادية، أى عند ضغط واحد جو هى ١٠٠° م

$\therefore T_1$ = ٣٧٣ مطلقة ، P_1 = ١,٠٠ جو

T_2 = ؟ مطلقة ، P_2 = ٠,٦٩٥ جو

بالتعويض فى معادلة كلاوزيوس ـ كلابيرون التالية:

$$\log \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta H_V}{2.3\ RT} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

$$\therefore \quad \log \left(\frac{0.695}{1.00} \right) = \frac{40.7 \times 10^4}{(2.3)(8.3)} \left(\frac{T_2 - 373}{373\ T_2} \right)$$

or

$$\log \left(\frac{1.00}{0.695} \right) = \frac{4.07 \times 10^4}{(2.3)(8.3)} \left(\frac{373 - T_2}{373\ T_2} \right)$$

$\therefore T_2$ = ٣٦٣ مطلقة

أى أن نقطة غليان الماء عند الضغط ٠,٦٩٥ جو

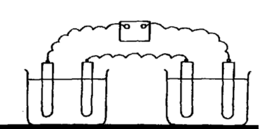
= ٣٦٣ - ٢٧٣ = ٩٠° مئوية (سلزيوس).



الباب الثالث

الحالة الجامدة

Solid State



عند تبريد سائل نقى إلى حد معين، يتحول إلى مادة جامدة أو صلبة، وتعرف درجة الحرارة التى يتجمد عندها السائل باسم «درجة التجمد» "Freezing Point"، كما تعرف نفس هذه الدرجة باسم «درجة الانصهار» "Melting Point" عند تحول المادة الجامدة مرة أخرى إلى سائل.

ويؤدى تبريد السائل إلى خفض الطاقة الحركية لجزيئاته، وبذلك تزداد قوى التجاذب بينها، وعندما نصل إلى نقطة التجمد تنقطع تقريبا الحركة الحرة للجزيئات، وتأخذ أوضاعا ثابتة لها بالنسبة لبعضها البعض ولا يتبقى لها إلا قدر صغير من الطاقة يسمح لها بالتذبذب حول وضع متوسط بينها.

وعند وصول درجة حرارة السائل إلى درجة التجمد يجب سحب الطاقة من السائل دون أن تتغير درجة حرارته، ويستمر ذلك حتى يتجمد السائل بأكمله. ويعرف هذا القدر من الطاقة باسم «الحرارة الكامنة للتجمد» "Latent Heat of Solidification". كما يعرف أيضا باسم «الحرارة الكامنة للانصهار» "Latent Heat of Fusion". وهى كمية الحرارة اللازمة لتحويل ١ جرام من المادة الصلبة إلى سائل عند درجة الانصهار.

الضغط البخارى للمواد الجامدة:

المواد الجامدة لها ضغط بخارى مثلها فى ذلك مثل السوائل، ولكن ضغطها البخارى عادة ما يكون متناهيا فى الصغر، ولكن لكل مادة جامدة ضغط بخارى معين عند كل درجة حرارة.

ويمكن تفسير الضغط البخارى للمادة الجامدة باعتبار أن بعض جزيئات المادة قد تمتلك قدرا زائدا من الطاقة (طاقة التذبذب) أعلى من متوسط هذه الطاقة

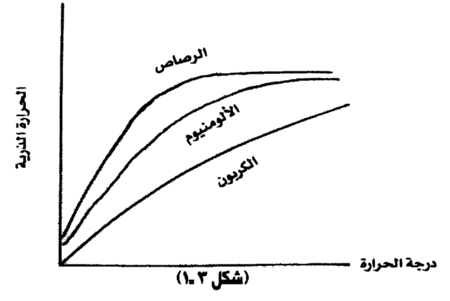
بالنسبة لبقية الجزيئات. وقد تسمح هذه الزيادة فى خروج بعض الجزيئات القليلة من سطح المادة الجامدة وتصبح مشابهة لجزيئات الغاز.

ويعرف هذا التغير من الحالة الجامدة إلى الحالة البخارية باسم «التسامى» "Sublimation"، وهو يحتاج إلى قدر معين من الطاقة، ولهذا فإنه من المتوقع أن تكون هناك «حرارة كامنة للتسامى» "Latent Heat of Sublimation". وهناك مواد جامدة لها ضغط بخارى عال عند درجات الحرارة العادية مثل اليود والنفثالين والكافور.

الحرارة النوعية للمواد الجامدة Specific Heats:

كان العالمان «ديلونج وبيتى» "Dulong & Petit" هما أول من بيَّن أن الأوزان الذرية لكل العناصر لها تقريبا نفس السعة الحرارية، ووضعا لذلك قانونا ينص على أن «حاصل ضرب الحرارة النوعية للمادة الصلبة فى وزنها الذرى يساوى ٦,٤» على وجه التقريب.

قد لوحظ أن بعض العناصر يشذ أو يحيد عن قانون ديلونج وبيتى، خاصة العناصر ذات الوزن الذرى الصغير مثل الكربون والسليكون والبورون، وبصفة خاصة عند إجراء القياسات عند درجات حرارة منخفضة نسبيا.



(شكل ٣ـ١)

ومثال ذلك أن الحرارة الذرية للكربون تحيد كثيرا عن القيم المقاسة لبقية العناصر الأخرى، ولكن الحرارة الذرية للكربون تزداد عند درجات الحرارة العالية، وتصبح قريبة إلى حد ما من بقية العناصر الأخرى. وقد لوحظ ذلك أيضا بالنسبة للرصاص والألومنيوم بعض العناصر الأخرى (انظر الشكل ٣ ـ ١).

ويمكن صياغة قانون ديلونج وبيتى بصورة أفضل على الوجه التالى: «الأوزان الذرية لجميع العناصر لها تقريبا نفس السعة الحرارية إذا أجريت القياسات عند درجات حرارة لا تبتعد كثيرا عن درجات انصهار هذه العناصر».

وقد وضع «نيومان» قانونا آخر يعرف باسم قانون نيومان "Neumann's Law"، وهو يعد إحدى صور التعبير عن الحرارة الذرية للعناصر ويمكن صياغته على الوجه التالى:

« لا تتغير الحرارة الذرية لعنصر صلب عندما يدخل هذا العنصر فى تكوين مركب صلب». ومثال ذلك أن الحرارة الذرية لعنصر الحديد ٦,٥ ، وللكبريت ٥,٧ ، وبذلك يصل مجموعهما معا إلى ١٢,٢ ، وهى تساوى الحرارة الجزيئية المقاسة عمليا لكبريتيد الحديدوز، والتى تصل قيمتها إلى ١٢,١ ، ويعد هذا مثالا جيدا لصحة قانون نيومان.

المواد البلورية واللابلورية:

عند تسخين مادة بلورية مثل ملح الطعام، ينصهر تماما عند وصول درجة حرارته إلى ٨٠٠° سلزيوس، وعند تبريد مصهور الملح يتجمد إلى كتلة بلورية عند نفس الدرجة. ويعد تحول المادة من صلب إلى سائل، أى انصهارها، وتحولها من سائل إلى صلب، أى تجمدها، عند نفس الدرجة، كما فى حالة كلوريد الصوديوم إحدى مميزات أغلب المواد البلورية، ويطلق على درجة الانصهار فى هذه الحالة اسم درجة الانصهار المتوافقة "Congruent Melting Point".

وفى بعض الحالات الأخرى تنصهر المادة عند درجة حرارة معينة، ولكنها لا تتجمد مرة أخرى عند نفس هذه الدرجة، بل تتجمد فى درجة حرارة أقل منها، ويحدث هذا بالنسبة لبعض المواد مثل الشمع والزجاج وغيرها، وتعرف درجة الانصهار فى هذه الحالة باسم «درجة الانصهار اللامتوافقة» "Incongruent Melting Point".

ولا يتجمد الزجاج عند تبريده مرة واحدة، بل تزداد لزوجته مئات المرات عند خفض درجة حرارته حتى يتحول فى نهاية الأمر إلى كتلة شفافة لابلورية.

والسبب فى عدم تحول الزجاج إلى شكل بلورى هو ازدياد لزوجته بشكل هائل بالتبريد، فهذه اللزوجة العالية تمنع جزيئات الزجاج من الترتيب فى أوضاع خاصة، بل يبقى توزيعها عشوائيا كما فى حالة السوائل، وهذا هو ما يجعل الزجاج شفافا وقابلا للتشكيل، وله القدرة على إذابة مختلف المواد الملونة.

ويطلق على الزجاج اسم «سائل فوق مبرد» "Supercooled Solution".

وتوجد المواد البلورية على عدة أشكال بلورية، فمنها الشكل المكعب، ومنها المعين، والمنشورى وغيرها. وتترتب الذرات أو الجزيئات فى داخل البلورة بنظام خاص يعرف باسم «الشبيكة البلورية» "Space Lattice". ويحتاج حفظ هذا النظام الدقيق فى داخل البلورة إلى طاقة تعرف باسم «طاقة الشبيكة البلورية».

وتتميز البلورات بصفات عامة أهمها:

١ - للبلورات درجة انصهار محددة، بعكس المواد غير المتبلورة، وتعتبر درجات الانصهار فى حالة المواد المتبلورة أساسا لاختبار نقاوة المواد.

٢ - البلورات لها مكسر بلورى خاص، فإذا كسرت إحدى البلورات بصدمة مفاجئة فإن الفتات الناتج منها تكون له أوجه مسطحة، اتجاهها هو نفس اتجاه أسطح البلورة الأصلية. أما المواد اللابلورية مثل الزجاج، فلها مكسر متغير من حالة إلى أخرى.

التركيب الداخلى للبلورات:

تم دراسة التركيب الداخلى لكثير من البلورات بواسطة الأشعة السينية، وتبين أن البلورات تنقسم حسب وحداتها البنائية إلى أربعة أنواع هى:

١ - البلورات الجزيئية:

تتكون الوحدات البنائية فى هذا النوع من البلورات من جزيئات المادة، ومن أمثلتها بلورة اليود، وتتجاذب فيها الجزيئات بعضها مع بعض بقوى التجاذب الجزيئية، وهى قوى ضعيفة، ولذلك فإن درجات انصهار هذا النوع غالبا ما تكون منخفضة.

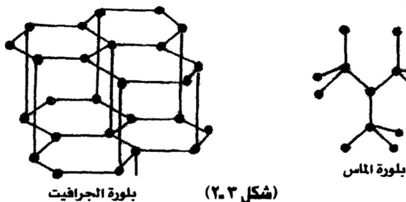
٢ - البلورات الأيونية:

تتكون الوحدات البنائية فى هذه البلورات من أيونات المادة، وهى تتماسك معا بقوى تجاذب إلكتروستاتيكية، وهى قوى قوية لوجود شحنات كهربائية مختلفة على الأيونات، ولذلك فإن هذا النوع من البلورات تكون درجة انصهاره عالية. ومن أمثلة هذا النوع بلورات كلوريد الصوديوم، وهى تنتمى إلى النظام المكعب، وتنصهر عند ٨٠٠° سلزيوس.

٣ - البلورات الذرية:

تتكون مثل هذه البلورات من ذرات متعادلة كهربائيا، وهي ترتبط ببعضها البعض بروابط تساهمية، ومن أمثلة هذا النوع الماس، والجرافيت، ويتكون كلاهما من ذرات الكربون. ويرجع الاختلاف الكبير فى الصفات الفيزيائية بين كل من الماس والجرافيت إلى الفرق فى تركيبهما الداخلى، ففى حالة الماس تتصل كل ذرة كربون بأربع ذرات أخرى نتيجة لتهجين ذرة الكربون بطريقة الهرم رباعى الأوجه Telrahedral.

أما فى حالة الجرافيت فتتحد فيه ذرات الكربون على هيئة حلقات سداسية بطريقة التهجين ثلاثى الزوايا Triagonal، مكونة طبقات واحدة فوق أخرى، ولهذا فإن الماس شديد الصلادة على حين أن الجرافيت ناعم الملمس مثل الشحم حتى أنه يستخدم أحيانا فى التشحيم.



(شكل ٣-٢)

٤ - البلورات الفلزية:

يوجد هذا النوع من البلورات فى الفلزات، وتتماسك فيها ذرات الفلز بواسطة الإلكترونات الموجودة بمدارها الخارجى.

وتعزى الخواص الفيزيائية للمواد الصلبة، مثل الصلادة، وقوة الشد، والهشاشة، والمرونة إلى الطريقة التى تترتب بها البلورات الدقيقة للمادة وطريقة تكوينها.

التشابه البلورى Isomorphism:

قام «متشرليش» "Mitscherlich" عام ١٨١٩م بدراسة الشكل البلورى لعدد كبير من المركبات الكيميائية، وتبين له أن المركبات التى تتشابه فى تركيبها الكيميائى تتبلور من محاليلها فى نفس الشكل البلورى.

ويمكن صياغة قانون متشرليش كما يلى: المركبات الكيميائية التى من نفس النوع، ولها نفس التركيب الكيميائى تتبلور بنفس الشكل».

ومثال ذلك كبريتات النحاس $Cu\ So_4$، وكبريتات الحديدوز $Fe\ So_4$ فهما متشابهتان فى التركيب ومتشابهتان فى الشكل البلورى.

والمقصود بالتشابه فى التركيب، أن يكون التكافؤ فى المادتين واحدا، وتتساوى أعداد الذرات المكونة لجزيئاتها، كما تتساوى جزيئات ماء التبلور، إذا وجدت، فى صيغتها الكيميائية، ومثال ذلك:

شب البوتاس $K_2\ SO_4.\ Al_2\ (SO_4)_3.\ 24\ H_2O$

وشب الكروم $K_2\ SO_4.\ Cr_2\ (SO_4)_3.\ 24\ H_2O$

وتعد المواد متشابهة فى الشكل "Isomorphous" إذا انطبقت عليها الشروط التالية:

١ - أن تتبلور فى نفس الشكل البلورى.

٢ - أن تكون لها القدرة على تكوين بلورات مختلطة Mixed Crystals تحتوى على كلتا المادتين معا، ومثال ذلك البلورات المختلطة التى تنفصل من محلول يحتوى على كل من كبريتات الحديدوز وكبريتات النحاس، فهى متجانسة التركيب وتحتوى على نسب من المادتين تعتمد على تركيب المحلول الذى تنفصل منه، ونظرا لتجانس هذه البلورات فإنه يطلق عليها اسم المحلول الصلب "Solid Solution".

٣ - أن تكون لها القدرة على النمو البلورى Over Growth إحداهما فوق الأخرى، ومثال ذلك أننا إذا علقنا بلورة من شب الكروم ذات اللون البنفسجى فى محلول مشبع من شب الألومنيوم عديم اللون، فإننا بعد مدة نلاحظ تكون طبقة شفافة لا لون لها من شب الألومنيوم فوق بلورة شب الكروم لها نفس السطوح والزوايا ونفس الشكل العام.

تعدد الأشكال Polymorphism:

فى بعض الأحيان يمكن للمادة الصلبة أن توجد على أكثر من شكل بلورى واحد، وتسمى هذه الظاهرة بتعدد الأشكال، وإذا وجدت هذه الظاهرة بين العناصر فهى تسمى التآصل "Allotropy" كما فى حالة الكبريت والفوسفور.

وعادة ما تكون إحدى الصور التآصلية أكثر ثباتا من غيرها فى ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة، وقد تتحول إحدى هذه الصور إلى أخرى بتغير هذه الظروف.

وهناك نوعان من التآصل أو التشكل هما:

١ - تشكل انعكاسى:

يشمل هذا النوع الأشكال التآصلية التى يمكن أن يتحول كل منها إلى الآخر بتغير الظروف الطبيعية. ومثال ذلك الكبريت فهو يوجد على شكلين تآصليين يتكون أحدهما من بلورات ثمانيــة الأوجه ويعرف باسم الكبــريت المعينى Rhombic، ويتكون الشكل الثانى من بلورات منشورية، ويعرف باسم الكبريت المنشورى Monoclinic.

ويتكون الكبــريت المعينى، الذى يعــرف كذلك باسم «كــبريت ألفــا» عند بلورة الكبريت من ثانى كــبريتيد الكربون عند درجــة حرارة الغرفة. أما الكبــريت المنشورى، الذى يعرف أيضا باســم «كبريت بيتا» فــهو يتكون عند تجمد الكبريــت المنصهر عند ٩٦° سلزيوس.

وتعرف درجة الحرارة ٩٦° سلزيوس بأنها نقطة الانتقال أو درجة الانتقال Transition Temperature. وإذا سخن الكبريت المعــينى تدريجيا يستمر كــما هو حتى تصل درجة الحــرارة إلى ٩٦° سلزيوس، وعندها يتحول إلى الكبــريت المنشورى، وإذا استــمر التسخين أكثر من ذلك، يتحول الكبريت المنشورى إلى سائل عند ١٢٠° سلزيوس.

$$\text{كبريت معينى} \xrightleftharpoons{96^\circ} \text{كبريت منشورى} \xrightleftharpoons{120^\circ} \text{سائل}$$

وتسمى العملية التى يتحول فيها كل من الشكلين إلى الآخر بتغير الظروف باسم التــشكل ثنائى الاتجــاه Enantiotropy أو التــشكل الانعكاسى، ويلاحظ أن الكبــريت المعينى هو الصورة الثابتة أو المستقرة فى درجات الحرارة العادية.

٢ - التشكل أحادى الاتجاه:

فى هذا النوع من التشكل تعد إحدى الصور ثابتة على حين تعد الصورة الأخرى غير ثابتة، وعلى هذا فإن التغير فى الشكل يكون دائما فى اتجاه الصورة المستقرة والأكثر ثباتا.

ومثال ذلك الفوسفور، فهو يوجد على صورتين، الفوسفور الأحمر وهو الصورة الأكثر ثــباتا، والفوسفــور الأصفر أو الأبيض وهو الصورة غــير الثابتة، ولهــذا نجد أن الفوسفــور الأبيض يتحول تدريجيا إلى الفــوسفور الأحمر فى درجــات الحرارة العادية، ولو أن هذا التحول تحول بطىء نسبيا. ولا يمكن تحويل الفــوسفور الأحمر إلى فوسفور أبيض بطريقة مباشرة، ولهذا فهو تشكل وحيد الاتجاه Monotropy.

فوسفور أبيض ⟵ فوسفور أحمر

البلورة ووحدة الخلية Crystal and Unit Cell:

سبق أن أشرنا إلى أنواع البلورات Crystals والتى تسمى فى بعض الأحيان بالشبيكة الفراغية "Space Lattice" والتى تطلق على مجموعة النقط المتكررة فى الفراغ اللازمة لوصف أماكن الذرات فى البلورة. وهناك مجموعات متعددة مثل المكعبة "Cubic"، ورباعية الأوجه "Tetragonal" وغيرها. وإذا أخذنا المكعبة فإننا نجد أن هناك ثلاث شبيكات نتيجة للتماثل المكعبى ولكل منها وحدة شبيكية متكررة تسمى بوحدة الخلية "Unit Cell"، وهى أصغر وحدة متكررة يمكن استخدامها لوصف الشبيكة وأبسط وحدة خلية تسمى وحدة خلية بسيطة "Simple Unit Cell"، ويمكن الحصول على وحدة خلية أخرى لها تماثل الشبيكة تسمى وحدة خلية ممركزة الجسم "Body - Centered Unit Cell"، وأخرى تسمى وحدة خلية ممركزة الوجه "Face - Centered Unit Cell"، وتعتبر هذه الوحدات الثلاثة النماذج الذرية لشبيكات النظام المكعبى.

ويمكن حساب وتحديد عدد الذرات التى تنتمى إلى كل من وحدات الخلايا المكعبة وهى على النحو التالى: (أ) ذرة واحدة لكل وحدة خلية مكعبة بسيطة، (ب) ذرتان لكل وحدة خلية مكعبة ممركزة الجسم، (جـ) أربعة ذرات لكل وحدة خلية مكعبة ممركزة الوجه.

وفيما يلى بعض الأمثلة التى توضح مدى إمكانية تطبيق ما سبق من بيانات ومعلومات فى فرع الجوامد.

مثال (١):

يتبلور النيكل تبعا لتركيب وحدة الخلية المكعبة ممركزة الوجه، وطول ضلع وحدة الخلية مقداره ٣٥٢ بيكومتر إذا علمنا أن الوزن الذرى للنيكل هو ٥٨,٧ جرام/ مول، وكثافته هى ٨,٩٤ جم/ سم^{3} . احسب عدد أفوجادرو من هذه البيانات.

الحل: حيث إن ١ بيكومتر = 10^{-10} سم

∴ ٣٥٢ بيكومتر = 3.52×10^{-8} سم

∴ حجم وحدة الخلية = (طول الضلع)^{3}

= $(3.52 \times 10^{-8})^{3}$

= 4.36×10^{-23} سم^{3}

وحيث إن وحـدة الخلية تتبع المكعبـة ممركزة الوجه، أى أن كل وحدة خليـة بها أربع ذرات من النيكل.

بمعنى أن ٤ ذرات نيكل تشغل حجما قدره ٤,٣٦ × $١٠^{-٢٣}$ سم^{٣}

وحيث إن كثافة النيكل = ٨,٩٤ جم/ سم^{٣}

بمعنى أن ١ سم^{٣} يزن كتلة مـقدارها ٨,٩٤ جـرام نيكل، وحيث إن واحـد مول نيكل يزن كتلة قدرها ٥٨,٧ جرام ويعادل عدد ذرات قدره عدد أفوجادرو.

∴ عدد الذرات فى المول = (٥٨,٧ جم نيكل) ($\frac{\text{١ سم}^{٣}}{\text{٨,٩٤ جم نيكل}}$)

× ($\frac{\text{٤ ذرات}}{\text{٤,٣٦} \times \text{١٠}^{-٢٣} \text{سم}^{٣}}$)

= ٦,٠٢ × $١٠^{٢٣}$ ذرة

أى أن عدد أفوجادرو يساوى ٦,٠٢ × $١٠^{٢٣}$ ذرة/ مول.

مثال (٢):

يتبلور الصـوديوم تبعا لتـركيب وحدة الخليـة المكعبة، وطول ضلع وحـدة الخلية يساوى ٤٣٠ بيكومتر. إذا كان الوزن الذرى للصوديوم هو ٢٣ جم/ مول، وكثافته هى ٠,٩٦٣ جم/ سم^{٣}. احسب عدد ذرات الصوديوم لكل وحـدة خلية. وبناء عليه اذكر إلى أى نوع من وحدات الخلايا المكعبة ينتمى الصوديوم؟

الحل: طول ضلع وحدة خلية الصوديوم = ٤٣٠ × $١٠^{-١٠}$ سم

= ٤,٣ × $١٠^{-٨}$ سم

حجم وحدة الخلية = $(\text{٤,٣} \times \text{١٠}^{-٨})^{٣}$

= ٧,٩٥ × $١٠^{-٢٣}$ سم^{٣}

المطلوب عدد ذرات الصوديوم فى هذا الحجم

حيث إن ٩,٦٣ جم صوديوم يعادل ١ سم^{٣}

وحيث إن واحد مول من الصوديوم (كتلته ٢٣ جم) يحتوى على عدد أفوجادرو من الذرات.

∴ ٢٣ جم صوديوم = ٦,٠٢ × ١٠^٢٣ ذرة صوديوم

∴ عدد ذرات الصوديوم فى وحدة الخلية

$$= (٧,٩٥ \times ١٠^{-٢٣} سم^{٣}) \left(\frac{٠,٩٦٣ جم}{١ سم^{٣}}\right) \left(\frac{٦,٠٢ \times ١٠^{٢٣} ذرة}{٢٣ جم}\right)$$

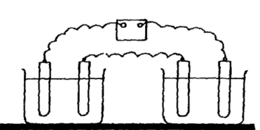
= ٢ ذرة

أى أن الصوديوم يتبلور فى تركيب المكعب ممركز الجسم.

الباب الرابع

قاعدة الطور

Phase Rule



تكلمنا فيما سبق عن حالات المادة الثلاث، وهى الحالة الغازية والحالة السائلة، والحالة الجامدة كل على حدة، والهدف من هذا الباب هو بيان العلاقات التى تنظم حالات الاتزان بين هذه الحالات الثلاث.

وقد قدمت قاعدة الصنف عام ١٨٧٦م بواسطة العالم «ويلارد جيبس» "J.Willard Gibbs"، ولكن تطبيقها على الكيمياء الفيزيائية كان أساسا على يد آخرين عام ١٨٨٤م.

وقبل أن نتكلم على قاعدة الصنف، يجب أن نعرف أولا بعض المصطلحات المستخدمة فيها مثل الطور "Phase" والمركّبَة Component ودرجة الحرية "Degree of Freedom" وغيرها.

الطور Phase:

يمكن وصف الطور على أنه أى جزء متجانس ومحدد ومنفصل ميكانيكيا فى أى نظام، أى أنه يكون منفصلا عن بقية أجزاء النظام الأخرى بسطح انفصال محدد. ومثال ذلك الثلج والماء السائل وبخار الماء فهى ثلاثة أطوار كل منها متجانس ومنفصل عن الآخر بسطوح فاصلة محددة.

كذلك فى حالة تفكك كربونات الكالسيوم طبقا للمعادلة التالية:

$$CaCO_3 (s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2 (g)$$

يكون لدينا طورين جامدين هما كربونات الكالسيوم، وأكسيد الكالسيوم، وطورا واحدا غازيا هو ثانى أكسيد الكربون. وعندما يوجد أكثر من غاز فإن هذه الغازات تكون طورا واحدا؛ لأن جميع الغازات يختلط بعضها ببعض بجميع

النسب. وفى حالة السوائل التى تمتزج معا وتكون طبقة متجانسة، فهى تكون طورا سائلا واحدا، أى أن الطور السائل قد يكون سائلا نقيا واحدا أو يكون خليطا متجانسا من عدة سوائل.

وعند وجود طبقتين من السائل كما فى حالة خليط من الإثير والماء يكون لدينا طورين سائلين. أما فى حالة المواد الجامدة أو الصلبة، فإن كل مادة صلبة فى النظام تعتبر طورا قائما بذاته كما فى حالة مثال تفكك كربونات الكالسيوم. أما فى حالة المحاليل الصلبة التى تذوب فيها مادة صلبة فى مادة صلبة أخرى، فهى تكون طورا واحدا إذا كان هذا المحلول تام التجانس.

المركَّبة Component:

تعتبر عدد مركِّبات أى نظام فى حالة اتزان هو أصغر عدد من مكوناته يمكن أن يعبر عن تركيب الأطوار المشتركة فى هذا الاتزان، ومثال ذلك أن نظام الثلج والماء السائل والبخار يتكون من مركَّبة واحدة فقط هى الماء، فهذه المركبة تعبر عن التركيب الكيميائى لكل الأطوار المكونة للنظام.

وفى حالة تفكك كربونات الكالسيوم يوجد لدينا مركبتان، ويمكن اختيارهما على أساس أى اثنين منهما مشتركان فى حالة الاتزان يمكن بواسطتهما تعيين ثالثهما حيث إن كميته تعتمد على هاتين المركبتين طبقا للمعادلة:

$$Ca\,CO_3 \longrightarrow Ca\,O + CO_2$$

فإذا تم مثلا اختيار CO_2، CaO، فإن تكوين طور كربونات الكالسيوم يمكن التعبير عنه كما يلى: $CaO + X\,CO_2$ أى $X\,Ca\,CO_3$ طبقا للمعادلة السابقة.

درجة الحرية Degree of Freedom:

تعرف درجات الحرية لأى نظام بأنه عدد العوامل المتغيرة مثل التركيز، والضغط ودرجة الحرارة التى يجب تثبيتها حتى يمكن تحديد الظروف التى يوجد عندها هذا النظام فى حالة اتزان.

ومثال ذلك أن أى غاز له درجتى حرية، حيث إنه يلزم تثبيت أى عاملين مثل الضغط أو درجة الحرارة أو الحجم حتى يمكن تحديد حالة هذا الغاز، ويعنى هذا أنه عند تثبيت عاملين مثل الضغط ودرجة الحرارة، فإن العامل الثالث وهو الحجم يظل ثابتا، وهكذا.

أمـا فى حالة اتزان سـائل ما مع بخـاره، فـإن هذا النظام تكون له درجة حـرية واحدة؛ وذلك لأن الاتزان عند درجة حرارة معـينة يصبح ممكنا فقط عند ضغط معين، ويعنى هذا أنه مـا دامت حالة الاتزان بين السـائل والبخـار تعتـمد على درجـة الحرارة والضغط فقط، فإن تثبيت أى منهما يؤدى إلى تثبيت الآخر.

ومن ناحية أخرى فإن النظام الذى يتكون من السائل ومادته الصلبة والبخار، مثل الماء فلا توجـد له أى درجة من درجـات الحرية؛ لأن مثل هذا النظـام لا يوجد إلا عند درجة حرارة مـعينة وضغط معين، ولهذا لا يوجـد عامل يمكن تثبيتـه حتى يمكن تحديد حالة النظام، بل هو محدد فقط عند هذه الظروف.

قاعدة الطور:

تعبر قـاعدة الصنف عن الظروف العامة التى يمكن أن تـوجد عندها حالات المادة المختلفة فى حالة اتزان، وهى تحـدد عدد الأطوار التى توجد فى حالة الاتزان تحت هذه الظروف.

وقد بيَّـن «ويلارد جيبـس» العلاقة بـين عدد الأطوار (P) ودرجات الحـرية (F) وعدد المركَبات (C) كما يلى:

$$F = C + 2 - P$$

أو

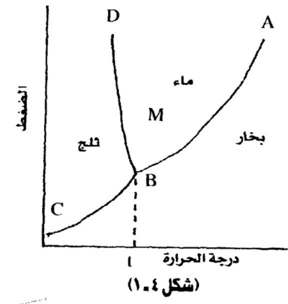
$$P + F = C + 2$$

وليس من الضرورى فى هذا الـسياق أن نبين الأساس الـنظرى الذى أسس عليه «جيبس» هذه العلاقة، وما يهمنا أن هذه القاعـدة تنطبق تماما مع نتائج التجارب العملية كما يتضح من الأمثلة التالية.

١ - اتزان الماء فى أطواره المختلفة:

يمثل (شكل ٤ ـ ١) تغير الضـغط البخارى للماء مع درجة الحرارة.

يمـثل الخـط (AB) فى الـشكـل، ضغـط بخار الماء، وتـتعلق كل نقطة على هذا الخط بضـغط مـعين على المحـور الرأسى، وتقابل درجـة حرارة مـعينة على المحور الأفـقى، وعلى ذلك فإن هذا الخط (AB) يمثل طورين مختلفين هما طور الماء السائل المتزن مع طور البخار.



(شكل ٤ ـ ١)

وينقطع هذا الخط عند النقطة (B) التى تقابل درجة الحرارة (t)؛ لأنه عند هذه النقطة (B) يبدأ الماء فى التحول إلى ثلج. ويلاحظ أن الثلج له ضغط بخارى، ويمثله الخط (BC) ويقل هذا الضغط بانخفاض درجة الحرارة. وعند النقطة (B) يكون ضغط بخار الماء مساويا لضغط بخار الثلج وهى تقابل درجة الحرارة (t).

أما الخط (BD) فهو يبين تأثير الضغط على درجة انصهار الثلج، وعلى هذا فإن الماء والثلج يكونان فى حالة اتزان عند جميع النقط التى تقع على الخط (BD).

ويلاحظ أنه عند النقطة (B) يوجد كل من الماء السائل والثلج والبخار فى حالة اتزان، ولهذا تسمى هذه النقطة النقطة الثلاثية للماء "Triple Point of Water"، ويمكن أيضا اعتبارها نقطة انتقالية "Transition Point" بين الماء والثلج.

وعند تطبيق قاعدة الطور على هذه النقطة الثلاثية نجد أن لدينا ثلاثة أطوار هى الماء والبخار والثلج، ومركّبة واحدة وهى الماء.

$$\therefore \quad P + F = C + 2$$

$$3 + F = 1 + 2$$

$$\therefore \quad F = 0$$

ويعنى هذا أنه لا توجد درجة من درجات الحرية لهذا النظام، أى أننا لا نستطيع أن نغير درجة الحرارة مثلا، أو الضغط دون أن نخل بهذا النظام المتزن، وهو ما يتفق تماما مع نتائج التجارب العملية، ويمكن أن يطلق على هذا النظام اسم نظام غير متغير "Nonvariant" أو "Invariant".

ونستنتج من ذلك أن الأطوار الثلاثة للماء لا يمكن أن توجد معا إلا عند درجة حرارة معينة وضغط معين وهو ما تمثله النقطة B فى (شكل ٤ ـ ١).

وإذا أخذنا نقطة ما على الخط (AB) الذى يمثل الاتزان بين الماء السائل والبخار نجد أن لدينا طورين فقط ومركّبة واحدة.

$$\therefore \quad P + F = C + 2$$

$$2 + F = 1 + 2$$

$$\therefore \quad F = 1$$

ويعنى هذا أن النظام فى هذه الحالة وحيد التغير "Univariant" أى له درجة حرية واحدة فقط، فيمكن تغيير درجة الحرارة وحدها أو الضغط وحده، ومع ذلك يبقى

الطورين فى حالة اتزان كما يمثلها الخط (AB)، ويمكن القول أن الطورين يمكن أن يوجد أ فى حالة اتزان على مدى من درجات الحرارة ويقابل كل منها ضغطا معينا على طول الخط (AB).

وعند النقطة (M) لا يوجد إلا طور واحد هو الماء السائل ومركبة واحدة فقط.

$$\therefore \quad P + F = C + 2$$

$$1 + F = 1 + 2$$

$$\therefore \quad F = 2$$

أى أن النظام عند هذه النقطة ثنائى التغير "Bivariant" ويمكن تغيير كل من الضغط ودرجة الحرارة فى حدود معينة (فى المساحة التى تقع بين A، B) دون أن تتغير حالة هذا الطور.

٢ - تفكك كربونات الكالسيوم:

$$Ca\,CO_3\,(s) \longrightarrow Ca\,O\,(s) + CO_2\,(g)$$

يوجد لدينا فى هذه الحالة ثلاثة أطوار منها طوران جامدان وهما كربونات الكالسيوم، وأكسيد الكالسيوم، وطور غازى واحد هو ثانى أكسيد الكربون، ولكن عدد المركبات فى هذا النظام اثنان فقط هما أكسيد الكالسيوم CaO، وثانى أكسيد الكربون CO_2.

وبتطبيق قاعدة الطور السابقة نجد أن:

$$P + F = C + 2$$

$$3 + F = 2 + 2$$

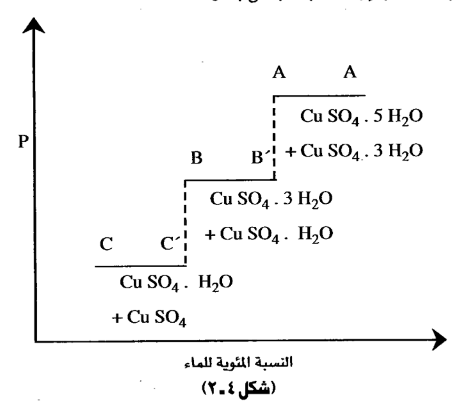
$$F = 1$$

وعلى هذا فإن هذا النظام وحيد التغير وليس له إلا درجة حرية واحدة، فإذا ثبتنا درجة الحرارة فإن ضغط ثانى أكسيد الكربون سيبقى ثابتا أيضا، وهو ما يمكن التوصل إليه أيضا من قانون فعل الكتلة فى باب الاتزان الكيميائى الذى سيأتى فيما بعد.

هدرات الأملاح Hydrates:

هناك العديد من الأملاح غير العضوية التى تتحد ببعض جزيئات الماء لتكوين ما يعرف بالهدرات. وقد يوجد أكثر من نوع من الهدرات لبعض هذه الأملاح ومن أمثلتها هدرات كبريتات النحاس فهى توجد على ثلاثة أنواع هى $Cu\,SO_4 . 5\,H_2O$، $Cu\,SO_4 . 3\,H_2O$، $Cu\,SO_4 . H_2O$.

ويبين (شكل ٤ ـ ٢) تغير الضغط البخارى لكبريتـات النحاس خماسية الهدرات $Cu SO_4 . 5 H_2O$ بالإزالة المتتابعة لبعض بخار الماء.



(شكل ٤ ـ ٢)

ويبدو من (شكل ٤ ـ ٢) أن إزالة بعض بخار الماء من كبريتات النحاس فى المدى الواقع بين (A - ´A) لا يؤثر على الضغط، ولكن عند حـد معين يؤدى إزالة بخار الماء إلى حدوث انخفاض فجائى من (A) إلى (B)، ثم يستمر الضغط ثابتا فى المدى الواقع بين (B - ´B). وتتسبب أى إزالة لبخار الماء بعد النقطة (B) فى انخفاض فجائى أيضا فى الضغط من (B) إلى (C)، ثم يثبت الضغط بعد ذلك فى المدى (C - ´C).

ويأخـذ هذا الانخـفـاض الفـجـائى فى الضـغط أثـناء إزالة الماء من الهـدرات "Dehydration"، دليلا على وجود أنواع محددة من الهدرات. وهكذا فإن هذا النظام فى المدى (A - ´A) يكون وحيد الـتغير. وبما أنه يتكون من مـركبتين فقط، فـإنه طبقا لقاعدة الطور يجب أن تكون هناك ثلاثة أطوار كما يلى:

$$\therefore \quad P + F = C + 2$$

$$P + 1 = 2 + 2$$

$$\therefore \quad P = 3$$

ويتكون الطور الأول منها من بخار الماء، على حين يتكون الطور الثانى من كبريتات النحاس خماسية الهدرات $Cu\ SO_4\ .\ 5\ H_2O$. أما الطور الثالث فهو كبريتات النحاس ثلاثية الهدرات $Cu\ SO_4\ .\ 3\ H_2O$ التى تبدأ فى الظهور على طول المدى (A´ - A)، ويمكن إثبات وجودها بتحليل خليط الاتزان عند النقطة (A)، فهى توجد وحدها عند هذه النقطة.

ويؤدى إزالة بخار الماء إلى تحويل ثلاثية الهدرات $Cu\ SO_4\ .\ 3\ H_2O$ إلى أحادية الهدرات $Cu\ SO_4\ .\ H_2O$، وهكذا فإنه فى المدى (B´ - B) توجد ثلاثة أطوار هى البخار وأحادية الهدرات وثلاثية الهدرات، وعند النقطة (B) ينتهى وجود ثلاثية الهدرات، ويتبقى فقط طور واحد من كبريتات النحاس أحادية الهدرات.

وهكذا فإن التغير الفجائى فى المنحنى عند النقط (A)، (B) يدل على وجود كبريتات النحاس ثلاثية الهدرات، وكبريتات النحاس أحادية الهدرات على الترتيب، على حين توجد كل من كبريتات النحاس أحادية الهدرات وكبريتات النحاس اللامائية فى حالة اتزان على طول المدى (C´ - C) وعند النقطة (C) لا يتبقى إلا كبريتات النحاس اللامائية فقط.

الأنظمة المكثفة Condensed Systems

لقاعدة الطور أهمية كبرى فى تحديد عدد الأطوار التى توجد فى حالة اتزان فى نظام ما، وهى تدلنا كذلك على احتمال تكوين مركب كيميائى بين بعض المركّبات المشتركة فى النظام خاصة فى حالة تكوين بعض الأشابات (السبائك) بين بعض الفلزات.

وتتميز مثل هذه الأنظمة بوجود حالة اتزان بين الأجسام الصلبة والسوائل فقط، لا يوجد بها طور بخارى، ولهذا فهى تسمى بالأنظمة المكثفة. ولا تتأثر هذه الأنظمة كثيرا بالضغط، فالثلج أو الجليد ينصهر تحت الضغط الجوى المعتاد (٧٦٠ مم زئبق) عند درجة الصفر المئوى. ولا تتأثر درجة انصهاره كثيرا إذا خفضنا الضغط الواقع عليه إلى ٤,٦ مم زئبق، فهو ينصهر فى هذه الحالة عند ٠,٠٠٧°م.

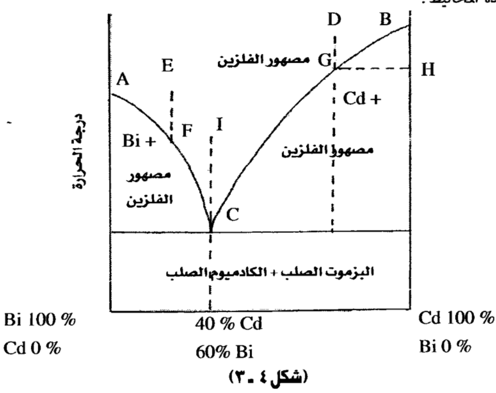
ولهذا السبب تجرى دراسة مثل هذه الأنظمة المكثفة تحت ضغط ثابت وهو الضغط الجوى المعتاد، وبذلك تصبح إحدى درجات الحرية ثابتة، وتعدل قاعدة الصنف إلى الصورة التالية:

$$P + F = C + 1$$

وفيما يلى دراسة مبسطة لبعض هذه الأنظمة:

نظام البزموت-كادميوم:

يمثل (شكل ٤ ـ ٣) تركيب مخاليط من البزموت والكادميوم والعلاقة بين درجات تجمد هذه المخاليط.



(شكل ٤ ـ ٣)

وتمثل النقط (A)، (B) فى هذا الشكل درجات تجمد البزموت والكادميوم النقيين على الترتيب.

وعند إضافة الكادميوم تدريجيا إلى البزموت نجد أن درجات تجمد البزموت تنخفض كما بينها الخط (AC). كذلك تنخفض درجة تجمد الكادميوم عندما يضاف إليه الكادميوم كما فى حالة الخط (BC)، وكذلك الخط (AC) ممثلا للاتزان بين البزموت الصلب ومصهور الفلزين، كما يعتبر الخط (BC) ممثلا للاتزان بين الكادميوم الصلب ومصهور الفلزين. ويلتقى هذان الخطان عند النقطة (C)، ويوجد عندها كل من البزموت الصلب، والكادميوم الصلب، بالإضافة إلى مصهور الفلزين.

أما المساحة التى تعلو المنحنى (ACB) فلا يوجد بها إلا طور واحد فقط يتكون من مصهور الفلزين، وبتطبيق قاعدة الصنف يتضح أن هذا النظام ثنائى التغير كما يلى:

$$P + F = C + 1$$

$$1 + F = 2 + 1$$

$$\therefore \quad F = 2$$

أى أنه يمكن تغيير درجة حرارة هذا المصهور أو تغيير تركيبه فى هذه الحدود دون أن يحدث تغير فى الطور نفسه. وإذا أخذنا مصهورا من الفلزين تمثله النقطة (D) ثم بردناه تدريجيا، فلا يحدث به تغير ما حتى نصل إلى النقطة (G) على المنحنى (BC)، وعند هذه النقطة يبدأ الكادميوم الصلب فى الانفصال من المصهور، وبذلك يكون عندنا طورين طور سائل من مصهور الفلزين، وطور صلب من الكادميوم، وبذلك يكون

$$P + F = C + 1$$

$$2 + F = 2 + 1$$

∴ درجات الحرية $F = 1$

أى أن النظام أصبح أحادى التغير فباستمرار خفض درجة الحرارة تزداد الكمية المنفصلة من الكادميوم الصلب، وتزداد نسبة البزموت فى مصهور الفلزين، وبذلك يتغير تركيبه بخفض درجة الحرارة فى اتجاه (GC)، وعندما تصل درجة الحرارة إلى ما يقابل النقطة (C) يبدأ البزموت أيضا بالانفصال، وبذلك يكون لدينا ثلاثة أطوار هى المصهور، والكادميوم الصلب والبزموت الصلب وتصبح درجات الحرية كما يلى:

$$P + F = C + 1$$

$$3 + F = 2 + 1$$

∴ $F = 0$

أى أنه عند النقطة (C) يصبح النظام عديم التغير، بمعنى أن درجة الحرارة تظل ثابتة دون تغير حتى يتجمد كل مصهور الفلزين، ويلاحظ أن كلا من البزموت والكادميوم ينفصلان بنسبة وجودهما فى المصهور (٤٠ ٪ كادميوم و٦٠ ٪ بزموت).

ويلاحظ أن النقطة (C) تكون دائما منخفضة عند درجتى انصهار الفلزين (B)، (A). ويطلق عليها اسم «نقطة التصلد» "Eutectic Point" كما يعرف الخليط الصلب الذى ينفصل عندها باسم مخلوط التصلد.

وإذا بدأنا بخليط غنى بالبزموت عند النقطة (E)، فإن البزموت يبدأ فى الانفصال عند النقطة (F)، وتزداد نسبة الكادميوم فى المصهور؛ حتى نصل إلى نقطة التصلد (C)، حيث يبدأ الكادميوم أيضا فى الانفصال مع ثبات درجة الحرارة حتى يتجمد كل مصهور الفلزين.

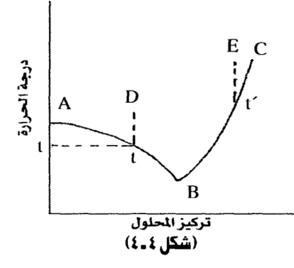
أما إذا بدأنا بمصهور للفلزين تركيبه ممثلا بالنقطة (I)، فإنه عند تبريد هذا الخليط تدريجيا يبقى فى حالة انصهار؛ حتى يصل إلى النقطة (C)، وعندها يتجمد دفعة

واحدة على هيئة سبيكة تصلدية تركيبها ٤٠ ٪ كادميوم، و٦٠٪ بزموت، وهى ليست مركبا كيميائيا بين الفلزين، إذ يمكن رؤية بلورات الفلزين بميكرسكوب فائق التكبير.

يطلق عادة على مثل هذه الأنظمة التى وجد بها نقطة تصلدية واحدة اسم الأنظمة التصلدية البسيطة "Simple Eutectic Systems".

نظام الملح والماء:

يمثل هذا النظام أنظمة المخاليط المبردة، ويمكن تمثيل حالات الاتزان المختلفة فى نظام كلوريد الصوديوم والماء بالمنحنى المبين فى (شكل ٤ ـ ٤)، حيث يمثل الخط (AB) تغير درجة تجمد الماء بزيادة درجة تركيز المحلول، أى بزيادة كمية كلوريد الصوديوم فى الماء.



(شكل ٤ـ٤)

أما المنحنى (BC) فهو يمثل منحنى ذوبان كلوريد الصوديوم فى الماء عند درجات حرارة مختلفة.

وإذا أخذنا محلولا يمثل بالنقطة (D)، ثم بردناه تدريجيا فلا يحدث به تغيير؛ حتى تصل درجة حرارته إلى (t)، وعندها يبدأ الثلج فى الانفصال من المحلول، ويتغير بذلك تركيب المحلول بخفض درجة الحرارة فى الاتجاه (tB). وعند النقطة (B) وهى نقطة التصلد، يتجمد محلول كلوريد الصوديوم فى الماء دفعة واحدة، وتبقى درجة الحرارة ثابتة حتى يتجمد كل المحلول الذى يحتوى على ٢٣,٦ ٪ من وزنه من كلوريد الصوديوم.

أما إذا أخذنا محلولا مركزا كما فى النقطة (E)، ثم بردناه تدريجيا فإن المحلول يتحول إلى محلول مشبع أو فوق مشبع بخفض درجة الحرارة، وعند وصوله إلى درجة الحرارة (t´) تنفصل بلورات كلوريد الصوديوم الزائدة عن التشبع ويستمر ذلك فى الاتجاه (t´B)، وعندما تصل درجة الحرارة إلى النقطة (B) يتجمد المحلول دفعة واحدة.

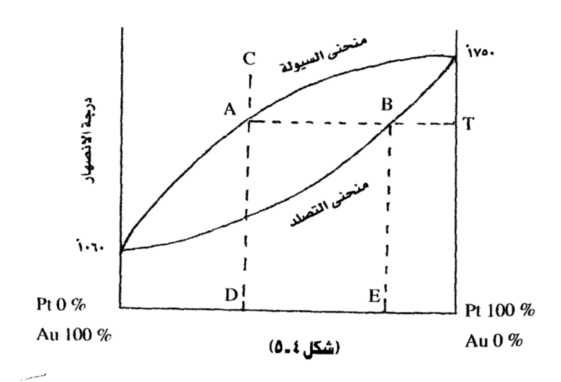
وتوضح المناقشة السابقة كيفية عمل المخاليط المبردة، فإذا كان لدينا خليطا من الثلج والماء عند درجة الصفر، ثم أضفنا إلى هذا الخليط كمية من ملح الطعام، فإن جزءا من هذا الملح يبدأ فى الذوبان فى الماء، ونحصل بذلك على ثلاثة أطوار هى الملح والثلج والمحلول.

ولا يوجد هـذا النظام فى حالة اتزان إلا عند نقطة التـصلد (B) سابقـة الذكر، وهى تقل كـثيرا عن درجـة الصفـر. وبذلك ينصهـر الثلج ويذوب بعض الملح فى الماء الناتج، وتحتاج عملية الانصهار وعملية الذوبان إلى امتصاص قدر من الحرارة، مما يؤدى إلى خفض درجـة حرارة كل النظام؛ حتى تصل إلى -٢٣ْم وهى نـقطة التصلد، وتظل درجـة الحرارة ثابتـة طالما كـان النظام يحـتـوى على الأطوار الثـلاثة وهى الملح والثلج والمحلول.

أنظمة ليس لها نقطة تصلد:

رأينا فيما سبق أن بعض الأنظمة المكثـفة التى تتكون من مركبتين، أنه عند تبريد مصهور الفلزين مثل الكادميوم والبزموت، ينفصل أحد هذين الفلزين أولا فى حالة نقية وأن مثل هذه المخاليط لها نقطة تصلد.

وهناك أنظمة أخرى مكثـفة ذات مركبتين، ولكنهـا لا توجد لها نقطة تصلد، بل ينفصل منها دائما عند تبـريدها مخلوط صلب تام التجانس "Solid Solution"، ومن أمثلتها نظام الذهب والبلاتين، ويذوب كل منهما فى الآخر ذوبانا تاما مثل السوائل تامة الامتزاج، ويتـرتب على ذلك أنه لا يوجد لدينا إلا طورا واحدا فقط ويمكن تمثـيله كما فى (شكل ٤ ـ ٥).



(شكل ٤-٥)

وحيث إن النظام يتكون من صنف سائل واحد فلا يوجد لدينا إلا طورين فقط أحدهما سائل والآخر صلب، وبتطبيق قاعدة الطور نجد أن هذا النظام لا توجد به إلا درجة حرية واحدة.

$$P + F = C + 1$$

$$2 + F = 2 + 1$$

$$\therefore \quad F = 1$$

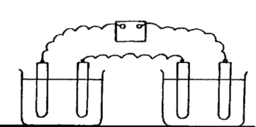
ويلاحظ فى (شكل ٤ ـ ٥) أن درجة تجمد المحلول ترتفع بانتظام بزيادة نسبة البلاتين، ويمثل المنحنى العلوى وهو منحنى السيولة "Liquidus Curve" تركيب الطور المنصهر، على حين يمثل المنحنى السفلى وهو منحنى الصلابة أو منحنى التصلب "Solidus Curve" تركيب الطور الصلب الذى ينفصل عند تبريد الطور السائل الذى يوجد معه فى حالة اتزان.

ومثال ذلك أنه عند درجة الحرارة التى تمثلها (T) يكون الطور المنصهر الذى يمثل بالنقطة (A) وتركيبه (D) وبه كمية كبيرة من الذهب، فى حالة اتزان مع الطور الممثل بالنقطة (B) وتركيبه (E) وبه كمية كبيرة من البلاتين، وإذا برد خليط من مصهور الفلزين تمثله النقطة (C) فإنه يبدأ فى التجمد عند النقطة (A) عندما يقابل منحنى السيولة عند درجة حرارة (T) ويكون تركيبه هو التركيب المقابل للنقطة (B)، أى تركيبه ممثلا بالنقطة (E).

الباب الخامس

المحاليل

Solutions



يمكن تعريف المحلول على أنه خليط متجانس من مادتين أو أكثر، ويطلق عادة على المادة الموجودة بنسبة أقل فى هذا الخليط، وهى المادة الذائبة، اسم «المذاب» "Solute". على حين يطلق على المادة الأخرى الموجودة بنسبة أكبر فى هذا الخليط اسم «المذيب» "Solvent".

وتوجد تسعة أنواع من المحاليل، فعندما يكون الغاز هو المذاب توجد منه ثلاثة أنواع من المحاليل هى:

١ ـ محلول غاز فى غاز.

٢ ـ محلول غاز فى سائل.

٣ ـ محلول غاز فى مادة جامدة.

وعندما يكون المذاب سائلا، توجد منه ثلاثة أنواع أخرى من المحاليل هى:

١ ـ محلول سائل فى غاز.

٢ ـ محلول سائل فى سائل.

٣ ـ محلول سائل فى مادة جامدة.

أما عندما يكون المذاب مادة جامدة، فتوجد منه أيضا ثلاثة أنواع أخرى من المحاليل هى:

١ ـ محلول مادة جامدة فى غاز.

٢ ـ محلول مادة جامدة فى سائل.

٣ ـ محلول مادة جامدة فى مادة أخرى جامدة.

طرق التعبير عن الذوبانية Solubility:

يمكن التعبير عن الذوبانية فى محلول ما بعدة طرق أهمها:

١ـ النسبة المئوية بالوزن:

وهى عبارة عن عدد جرامات المذاب فى ١٠٠ جرام من المذيب. ويمكن فى حالة الغازات استخدام النسبة المئوية بالحجم وهى عبارة عن حجم الغاز عند معدل الضغط ودرجة الحرارة، الذى يذوب فى ١٠٠ جرام من المذيب عند درجة حرارة وضغط معين.

٢ـ عدد الجرامات الجزيئية فى اللتر (المولارية):

وهى عبارة عن وزن المادة منسوبا إلى وزنها الجزيئى فى اللتر الواحد من المحلول وهى المولارية (M).

٣ـ المولالية (m):

وهى عبارة عن وزن المادة منسوبا إلى وزنها الجزيئى فى ١٠٠ جم مذاب.

٤ـ الكسر الجزئى mole Fraction:

وهو عبارة عن عدد الجرامات الجزيئية للمذاب n_1 مقسومة على العدد الكلى للجرامات الجزيئية لكل من المذيب n_2 والمذاب n_1.

∴ الكسر الجزئى = $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$

٥ـ النسبة المئوية للكسر الجزئى:

وهى عبارة عن الكسر الجزئى مضروبا فى ١٠٠ .

محاليل الغازات فى الغازات

تذوب الغازات بعضـها فى بعض ذوبانا كاملا، وهى تمتزج معـا بجميع النسب. وتتبع محاليل الغازات فى الغازات قـوانين الغازات، فالضغط الناتج من خليط الغازات يساوى مجـموع الضغوط الجزئيـة للغازات المكونة لهذا الخليط، وهو مـا يعرف بقانون دالتون للضغوط الجزئية للغازات.

وقد تبين من الدراسات الدقيقة أن قانون دالتون يعـد صحيحا تماما عند الضغوط المنخفـضة جدا، ولكن يحـدث نوع من الحيود عن هذا القـانون عند الضغوط المرتفـعة للغازات، ويرجع ذلك إلى تأثير حجم الجزيئات، وإلى قوى التجاذب الواقعة بينها.

محاليل الغازات فى السوائل

يعد محلول الغاز فى سائل محلولا حقـيقيا إذا كان المحلول لا يحتوى على قدر كبير من الـغاز، ولا يكون هناك تفاعل ما بين الغاز وبين السائل، كـما يمكن طرد الغاز كلية من المحلول، إما برفع درجة الحرارة وإما بتخفيف الضغط عن المحلول.

ومن أمثلة هذه الغـازات التى تكون محلولا حـقيقـيا فى الماء غازى الأكـسچين والنتروچين، فـهما يذوبان فـيه بقلة، ولا يتفـاعلان من الماء، ويمكن طردهمـا تماما من المحلول.

أما الغازات التى تتفاعل مع الماء مثل النشادر، وكلوريد الهدروچين وثانى أكسيد الكربون، فهى لا تكون مع الماء محاليل حقيقية من الغازات فى السوائل بسبب تكوينها لمركبات مع الماء.

وبصفة عامة تختلف ذوبانية الغازات فى السوائل إلى حد كبير، فهى تعتمد على نوع الغاز، وعلى طبيـعة السائل المستخدم. وهناك عـدة عوامل تؤثر على هذه الذوبانية أهمها:

١ ـ تأثير الضغط:

ينظم العلاقة بين الضغط وبين ذوبانية الغاز فى سائل، قانون يعرف باسم «قانون هنرى» "Henry`s Law"، وهو ينص على ما يلى:

«تتناسب كتلة الغـاز المذاب فى قدر معين من السائل عند ثبـوت درجة الحرارة، تناسبا طرديا مع ضغط الغاز الواقع على سطح السائل».

وتعين كمية الغاز المذاب فى السائل، بحجم الغاز (مقاسا عند درجة الصفر) الممتص بواسطة وحدة الحجوم من السائل عند درجة حرارة معينة، وتحت ضغط واحد جو. ويعرف ذلك باسم معامل امتصاص الغاز.

وعند وجود خليط من الغازات فوق سطح السائل، فإن كل غاز من هذه الغازات يذوب فى السائل بنفس الدرجة التى يذوب بها فيه لو كان يشغل وحده نفس حجم الخليط المذكور، أى عند ضغط مساو لضغطه الجزئى فى هذا الخليط.

وبالنسبة لمحاليل الغازات فى الماء، يحدث بعض الحيود عن قانون هنرى عند الضغوط المرتفعة، أو عندما تكون هذه الغازات سهلة الذوبان فى الماء. أما فى حالة الغازات التى يطلق عليها اسم الغازات الدائمة مثل النتروچين، والأكسچين، والهليوم، والهدروچين، وأول أكسيد الكربون، فهى تذوب بقلة فى الماء، وتتمشى خواص محاليلها فى الماء مع قانون هنرى إلى حد كبير.

أما الغازات الأخرى سهلة الإسالة، مثل ثانى أكسيد الكربون، وثانى أكسيد الكبريت، والنشادر، فهى تذوب بكميات كبيرة نسبيا فى الماء، وتتحد معه مكونة أحماضا أو قواعد، ولهذا لا ينطبق عليها قانون هنرى.

٢- تأثير الحرارة:

تؤثر درجة الحرارة تأثيرا كبيرا على ذوبان الغازات فى السوائل، فتقل ذوبانية الغاز برفع درجة الحرارة، وتزيد بانخفاضها. ومثال ذلك أن حجم واحد من الماء يمتص عند درجة الصفر نحو ٠,٠٤٩ حجما من غاز الأكسچين تحت ضغط واحد جو، ويمتص نفس هذا الحجم من الماء عند ٣٥° سلزيوس نحو ٠,٠٢٤ حجما من غاز الأكسچين تحت ضغط واحد جو، مع ملاحظة أن هذا الحجم الأخير لغاز الأكسچين تم قياسه أيضا عند درجة الصفر حتى تصبح المقارنة صحيحة.

ويبين هذا المثال مدى تأثير درجة الحرارة على ذوبانية الغازات فى السوائل بشرط أن تكون ذوبانية هذه الغازات ضعيفة أو متوسطة، ويمكن طرد أغلب هذه الغازات كلية من المحلول بتسخينه عند نقطة الغليان.

٣- تأثير وجود مذاب:

وجد بالتجربة أن ذوبان الغاز فى سائل يقل بنسبة واضحة عند وجود مذاب فى هذا السائل خلاف الغاز المستخدم. وتبدو هذه الظاهرة بوضوح فى محاليل الغازات فى الماء، خاصة عندما يكون المذاب إلكتروليت. وتعرف هذه الخاصية باسم «الطرد بالملح» "Salting Out".

وتختلف هـذه الخاصيـة من ملح لآخر، ولكنهـا ذات قيمـة ثابتة بالنسـبة للنوع الواحد من الملح المذاب، مـهما تغـير نوع الغاز المذاب فى المحلول. ومـثال ذلك أنه لو كان ملحـا معينا له القـدرة على خفض ذوبان الأكسـچين فى الماء إلى ٨٠ ٪، فإن هذا الملح نفسه يستطيع كذلك أن يخفض ذوبان النتروچين فى الماء إلى ٨٠ ٪ أيضا.

ويمكن تفسيـر هذه الخاصية بافتـراض أن الملح المذاب فى الماء يحدث له نوع من التميؤ أو الهدرنة Hydration، حيث تتجمع حوله بعـض جزيئات الماء، وبذلك تفقد هذه الجزيئات قدرتها على إذابة الغـاز، أى أن عدد جزيئات الماء الحرة القادرة على إذابة الغاز يقل إلى حد ما بسبب هذا التميؤ مما يؤدى إلى انخفاض ذوبانية الغاز فى المحلول.

طرد غاز ذائب بإمرار غاز آخر فى المحلول:

عند إمرار تيـار من أحد الغازات فى محلول غـاز آخر فى سائل، فإن فـقاعات الغـاز المارة فى المحلول تمثل نوعـا من الفراغ بالـنسبـة للغـاز الذائب، ولهذا فـإن هذه الفقاعات سوف تمتلئ ببعض جزيئات الغـاز الذائب فى المحلول حتى يصبح ضغطه فيها مساويا لضغطه الجزئى فى خليط من الغازات.

وعند خروج هذه الفقاعات من سطح السائل إلى الهواء تحمل معها هذا القدر من الغاز الذائب الذى يخرج من المحلول، وبـاستمرار مرور هذه الفقـاعات فى المحلول قد يتم التخلص من الغاز الأصلى الذائب تماما.

ويحدث أمر مماثل عند إمرار غاز فى الماء، ففى هذه الحالة يبدو وكأننا نتعامل مع محلول من بخار الماء فى الماء؛ لأن جـزءا من بخار الماء سيدخل إلى فقـاعة الغاز المارة فى الماء، وعند خروج هذه الفـقاعة يخرج معـها هذا البخار إلى الهـواء، وبذلك تشبه هذه العملية عملية التقطير المستمر.

محاليل الغازات فى المواد الجامدة

تعـتبـر محالـيل الغازات فى المواد الجـامدة (المواد الصلبـة) أكثـر ندرة من أنواع المحاليل الأخرى.

ومن أمثلة هذا النوع من المحاليل ذوبان غاز الأكسچين فى فلز الفضة بنسبة تصل إلى نحـو ٠,٣٥ مل من الغاز فى كل واحـد سنتيـمتـر مكعب من الفضـة عند ٨٠٠ سلزيوس وتحت ضغط واحد جو.

ويذوب غاز الهدروچين أيـضا فى فلز الفضة، ولكن بنسـبة أقل من ذلك، وقد لوحظ أن زيادة درجة الحـرارة تساعد على زيادة كـمية كل من الهدروچين والأكـسچين الذائبين فى الفضة.

وبصفة عامة، لا يستطيع الفلز إذابة أكثر من غاز أو غازين، وقد لا تذوب فيه بقية الغازات الأخرى. وهناك حالات خاصة يذوب فيها الغاز فى الفلز بنسبة عالية، ومثال ذلك ذوبان غاز الهدروچين فى فلز البالديوم، فيذوب نحو ٩٨٠ مل من غاز الهدروچين تحت ضغط واحد جو، وعند درجة الصفر، فى كل سنتيمتر مكعب من البالديوم. وفى مثل هذه الحالات يقل ذوبان الغاز فى الفلز بارتفاع درجة الحرارة، ومن المعتقد أنه يتكون نوع من الرباط بين ذرات الهدروچين وبين ذرات البالديوم، وأن هذا الرباط يتفكك بالحرارة.

محاليل السوائل فى السوائل

قبل الشروع فى دراسة هذا النوع من المحاليل، يجب علينا أن نبين أولا، ما المقصود بالمحلول المثالى.

المحلول المثالى Ideal Solution:

يوصف المحلول المثالى بأنه المحلول الذى يتبع القانون المعروف باسم «قانون راؤلت» "Raoult`s Law" فى جميع تركيزاته المختلفة.

ويمكن تعريف قانون راؤلت على الوجه التالى: من المعروف أن إذابة مادة ما فى سائل تتسبب فى خفض الضغط البخارى لهذا السائل. فإذا فرضنا أن:

الضغط البخارى للسائل النقى = P_0

والضغط البخارى للمحلول = P

وعدد الجرامات الجزيئية للمذيب = n_1

وعدد الجرامات الجزيئية للمذاب = n_2

فإن

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2$$

حيث x_2 هى الكسر الجزئى للمذاب.

وبطرح ١ من كل من طرفى المعادلة

$$\therefore \quad \frac{P}{P_0} = 1 - x_2 = x_1$$

حيث x_1 هى الكسر الجزئى للمذيب

ومنها

$$P = P_0 x_1$$

ويتضح من ذلك أن المحلول الذى يتبع قانون راؤلت يصبح ضغطه البخارى متناسبا تناسبا طرديا مع الكسر الجزئى للمذيب.

وتعد المعادلات السابقة هى التعبير الرياضى عن قانون راؤلت وهو القانون الذى وضعه العالم الفرنسى بعد سلسلة من التجارب التى أجراها على المحاليل.

ويمكن تفسير الأساس النظرى لقانون راؤلت على الوجه التالى: إذا كان بخار السائل يسلك مسلكا مثاليا مثل الغاز المثالى، فإن ضغط هذا البخار يعتمد فى المقام الأول على عدد جزيئات السائل التى تخرج من سطح السائل.

وعند إضافة مذاب إلى مذيب، وكانت هذه الإضافة لا تؤثر على قوى التجاذب الواقعة بين جزيئات المذيب، فإن هذا لن يؤثر على الجزيئات التى تخرج من سطح السائل إلى الطور البخارى، ولكن نظرا لأن بعض جزيئات المذاب قد حل فى سطح السائل محل جزيئات المذيب، فإن الضغط البخارى للمحلول P سيعتمد فقط على النسبة بين عدد جزيئات المذيب n_1 إلى العدد الكلى لجزيئات المذيب والمذاب فى المحلول $n_1 + n_2$.

$$\therefore \quad P = k \frac{n_2}{n_1 + n_2} = kx_1$$

حيث k = ثابت، x_1 = الكسر الجزئى للمذيب.

وبالنسبة للمذيب النقى تصبح x_1 مساوية للوحدة، وتصبح P_0 مساوية P، وعندئذ تصبح $P_0 = k$.

$$\therefore \quad P = k\,x_1$$

وتصبح $$P = P_0\,x_1$$

وهى نفس العلاقة السابقة التى وجدها راؤلت من تجاربه العملية.

ويلاحظ أن استنتاج هذه العلاقة بنى على أساس أن وجود جزيئات المذاب لا يؤثر على قوى التجاذب القائمة بين جزيئات المذيب، ويعنى هذا أنه لا توجد تغيرات فى درجة الحرارة، أو فى الحجم عند خلط المذاب بالمذيب.

وقد سبق وصف الغازات المثالية بأنها الغازات التى تتبع تماما العلاقة PV = RT، والتى لا توجد قوى تجاذب بين جزيئاتها، كما لا يوجد تغير فى طاقتها الداخلية عند تغير حجمها.

وينطبق ذلك أيضا على المحاليل المثالية، فهى تلك المحاليل التى لا توجد بها قوى خاصة للتجاذب بين مكوناتها، ولا يحدث تغير فى طاقتها الداخلية عند خلط المذيب بالمذاب، كما أن جميع خواصها جمعية، بمعنى أن الطاقة الكلية للمحلول المثالى منفصلة تماما، أو مستقلة تماما عن التركيز.

أنواع محاليل السوائل فى السوائل:

يمكن تقسيم محاليل السوائل فى السوائل إلى ثلاثة أنواع طبقا لقابلية هذه السوائل للامتزاج بعضها ببعض.

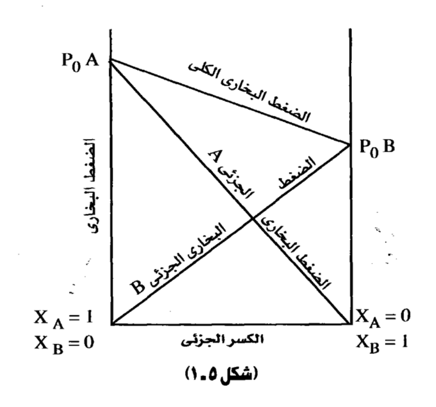
١ ـ سوائل تامة الامتزاج، ويذوب بعضها فى بعض بجميع النسب مثل الماء والكحول.

٢ ـ سوائل غير تامة الامتزاج مثل الإثير والماء.

٣ ـ سوائل عديمة الامتزاج مثل البنزين والماء.

أولا ـ السائل تامة الامتزاج:

إذا سلك خليطا من سائلين A، B مسلكا مثاليا، فإنه طبقا لقانون راؤلت، تظهر العلاقة بين الضغط البخارى لكل منهما، وبين كسره الجزئى فى الطور السائل عند رسمها بيانيا، على هيئة خط مستقيم كما فى الشكل (٥ ـ ١):



(شكل ٥ـ١)

ومن المتوقع أن يكون الضغط البخارى الكلى، وهو حاصل جمع الضغطين البخاريين الجزئيين، على هيئة خط مستقيم كما هو مبين فى الشكل السابق (٥ ـ ١).

ولا يوجد إلا عدد محدود من مثل هذه المحاليل التى تتبع قانون راؤلت فى كل تركيزاتها المختلفة، ويكون فيها تغير الضغط البخارى على هيئة هذا الخط المستقيم.

وتحيد أغلب الأنظمة عن هذا المسلك المثالى، ويرجع السبب فى هذا الحيود إلى ما يلى:

١ ـ أن جزيئات كل من المذاب والمذيب يؤثر كل منها فى قوى التجاذب الواقعة بين جزيئات الآخر، ويؤدى ذلك إلى حدوث تغيير فى قدرة الجزيئات على الهروب من سطح السائل إلى الطور البخارى.

٢ ـ أحيانا يكون الحيود ناتجا عن تكون مركب ما بين جزيئات كل من المذيب والمذاب، وقد يكون ناتجا عن حدوث نوع من التجمع بين هذه الجزيئات يؤدى إلى تكوين جزيئات أكثر تعقيدا، وبذلك تصبح الجزيئات السائدة فى المحلول مختلفة إلى حد ما عن الجزيئات الأصلية التى تكون منها المحلول.

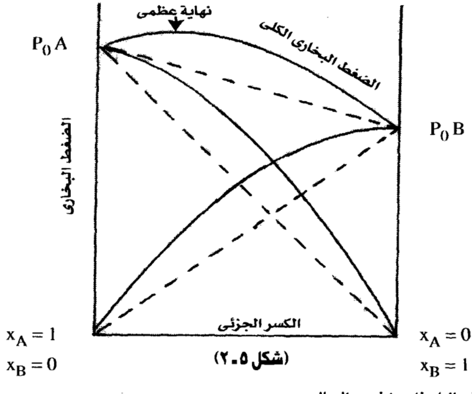
وهناك نوعان من الحيود عن المسلك المثالى، أحدهما حيود موجب يكون فيه الضغط البخارى المقاس للمحلول أكبر من القيمة المتوقعة من تطبيق معادلة قانون راؤلت. أما النوع الثانى من الحيود فهو حيود سالب، يكون فيه الضغط البخارى المقاس للمحلول أقل من القيمة المحسوبة من معادلة قانون راؤلت.

المحاليل ذات الحيود الموجب:

يمكن تمثيل منحنى الحيود الموجب للضغط البخارى لمثل هذه المحاليل بالرسم البيانى فى شكل (٥ ـ ٢)، وتمثل الخطوط المتقطعة (ـ ـ) المسلك المثالى، على حين تمثل الخطوط الكاملة (ـــ) المسلك الحقيقى أو المسلك الفعلى للمحلول.

ويبدو من هذا المنحنى أن الضغط البخارى الكلى للمحلول له نهاية عظمى عند تركيز محدد، وأن المحلول يقترب مسلكه من المسلك المثالى عند التركيزات المنخفضة فقط من كل من المادتين.

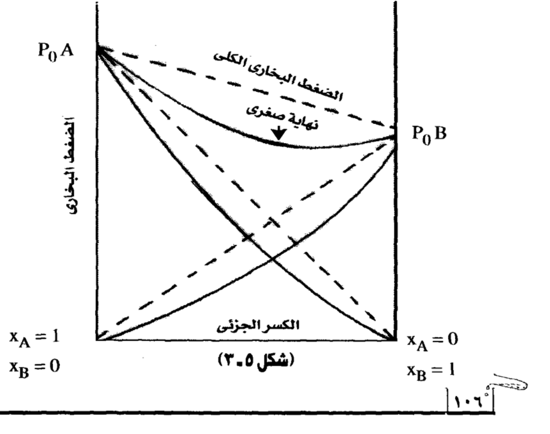
ويظهر هذا الحيود الموجب عندما يكون هناك اختلاف فى الطاقة الداخلية، أو فى القطبية بين المادتين، أو عندما تكون إحدى هاتين المادتين متجمعة فى حالتها السائلة. ومن أمثلة هذا النوع من المحاليل ذات الحيود الموجب، محلول الكحول البروبيلى فى الماء، أو محلول الهبتان فى الكحول الإثيلى.



(شكل ٥ ـ ٢)

المحاليل ذات الحيود السالب:

يمكن تمثيل منحنى الحيود السالب للضغط البخارى لهذا النوع من المحاليل بالرسم البيـانى فى شكل (٥ ـ ٣). ويمثل الخط المتقطع (ـ ـ ـ) المسلك المثـالى، على حين يمثل الخط الكامل (ـــ) المسلك الفعلى للمحلول.



(شكل ٥ ـ ٣)

ويلاحظ أن منحنى الضغط البخارى الكلى لهذا النوع من المحاليل ذات الحيود السالب، له نهاية صغرى عند تركيز محدد، ويوجد هذا النوع من الحيود السالب عندما يكون هناك نوع من التجاذب بين جزيئات المادتين المكونتين للمحلول، أو عندما يحدث بينهما مركب من نوع ما. ومن أمثلة هذه المحاليل ذات الحيود السالب محلول حمض الفورميك فى الماء، وكذلك محلول البيريدين وحمض فورميك أو حمض بروبيونيك.

تقطير المحاليل الثنائية المتجانسة:

تعتمد درجة غليان السائل أو المحلول على ضغطه البخارى. وتعد درجة غليان المحلول هى تلك الدرجة التى يصبح فيها ضغطه البخارى الكلى مساويا للضغط الجوى.

وفى الحالة المثالية التى يكون فيها الضغط البخارى الكلى للمحلول وسطا بين الضغط البخارى لكل من المادتين، نتوقع أن تتغير درجة الغليان تغيرا تدريجيا بنفس الأسلوب، أى تصبح درجة غليان المحلول هى الأخرى وسطا بين درجتى غليان المادتين النقيتين.

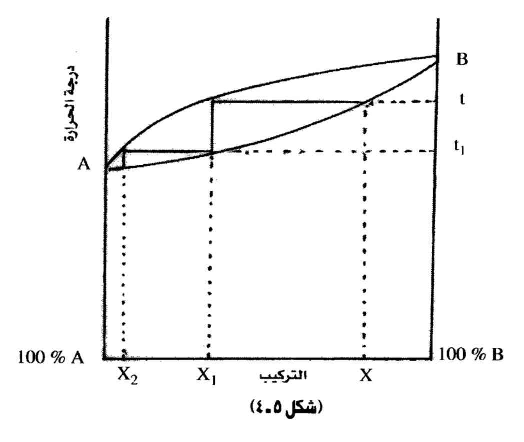
أما بالنسبة للمحاليل التى يكون للضغط البخارى فيها نهاية عظمى عند تركيز محدد، فإننا نتوقع وجود نهاية صغرى لدرجة الغليان عند هذا التركيز، كما أننا نتوقع وجود نهاية عظمى لدرجة الغليان بالنسبة للمحاليل التى لضغطها البخارى نهاية صغرى عند تركيز معين.

ولفصل المحاليل الثنائية التى تنتمى إلى الأنواع الثلاثة السابقة بواسطة التقطير، يجب علينا أن نعرف درجة الغليان وكذلك تركيب البخار المتزن مع السائل عند كل تركيز.

وفى حالة السائل النقى يكون تركيب الطور البخارى عادة هو نفسه تركيب السائل، ولكن الأمر يختلف بالنسبة للمحاليل، ولهذا يجب أن يكون لدينا منحنيان، يمثل أحدهما تركيب الطور البخارى، ويمثل الآخر تركيب الطور السائل اللذان يكونان فى حالة اتزان عند درجة الغليان.

ويلاحظ أن الطور البخارى يكون غنيا بالمادة التى تسبب زيادة الضغط البخارى الكلى للمحلول، أى المادة الأكثر تطايرا.

ويمكن تمثيل التقطير فى حالة المحاليل الثنائية المثالية التى يكون فيها الضغط البخارى ودرجة الغليان وسطا بين الضغط البخارى ودرجة الغليان للمادتين المكونتين للمحلول بالمنحنى المبين فى شكل (٥ ـ ٤):



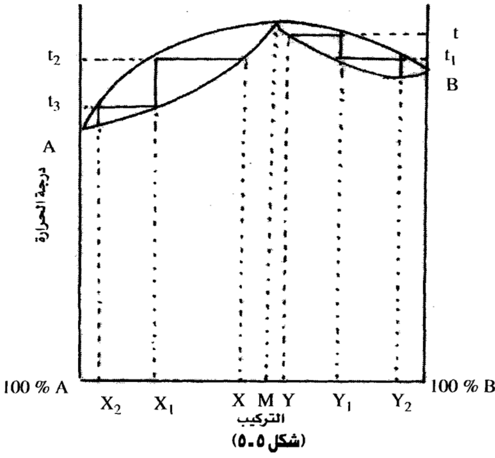
(شكل ٥ـ٤)

ولنفرض أننا بدأنا بمحلول تركيزه (X) فإننا نجد أنه يغلى عند (t) وعند تكثيف البخار المتصاعد منه نحصل فى دورق الاستقبال على محلول تركيزه (X_1) ويحتوى على نسبة عالية من المادة (A) مع نسبة أقل من المادة (B) عما هو موجود أصلا فى دورق التقطير.

ويعنى هذا أننا إذا بدأنا بمحلول تركيزه (X) فإننا نحصل على محلول جديد تركيزه (X_1) فى دورق الاستقبال.

وإذا سخنا المحلول الجديد (X_1) فإنه يغلى عند (t_1) وعند تكثيف البخار المتصاعد منه نحصل على محلول تركيزه (X_2) به نسبة عالية من (A) ونسبة قليلة من (B) عما هو موجود أصلا فى المحلول (X_1). ويمكن بهذه الطريقة فصل المادتين المكونتين للمحلول عن بعضهما البعض تماما، وهى طريقة تعرف باسم «التقطير التجزيئى» "Fractional Distillation"، حيث تزداد دائما نسبة (A) فى القطير وتتبقى (B) فى دورق التقطير.

أما المحاليل الثنائية من النوع الثانى التى يكون لضغطها البخارى الكلى نهاية عظمى فيكون تمثيلها بالمنحنى المبين فى شكل (٥ ـ ٥):



(شكل ٥-٥)

وإذا فرضنا أننا أخذنا محلولا تركيزه (Y) وكان هذا المحلول يغلى عند درجة حرارة (t) فإن تركيب البخار الناتج منه يعطى عند تكثيفه محلولا تركيزه (Y_1). وإذا أعدنا تقطير هذا المحلول (Y_1) مرة أخرى، فإنه سيغلى عند (t_1) ويعطى البخار الناتج منه محلولا تركيزه (Y_2). وبتكرار هذه العملية يمكن الحصول على (B) فى حالة نقية.

وعند تقطير محلول تركيزه (M) فإن تركيب البخار الناتج يكون مماثلا لتركيب المحلول ما دام قد ثبتت درجة الحرارة، أى أن هذا التركيب (M) يتقطر دون أن يحدث له أى تغير فى تركيبه، ولا يمكن فصل مكوناته بالتقطير التجزيئى.

ويتضح من ذلك أن تقطير محلول تركيزه (Y) بطريقة التقطير التجزيئى يعطينا المادة (B) فى حالة نقية ويتبقى محلول تركيزه (M).

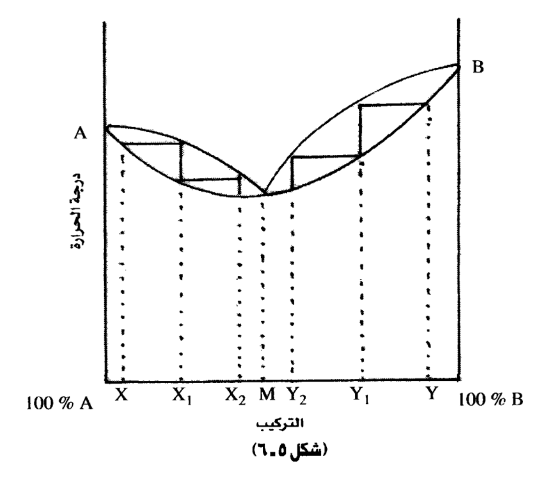
ويحدث نفس الشىء عند تقطير محلول تركيزه (X) فإننا نحصل على (A) فى حالة نقية ويتبقى محلول تركيزه (M).

ومن أمثلة هذا النوع من المحاليل محلول كلوريد الهدروجين فى الماء، فعند تقطير هذا المحلول تبدأ درجة الغليان فى الارتفاع حتى تصل إلى ١٠٨,٦° سلزيوس

(عند ٧٦٠ مم زئبق)، ثم تبقى ثابتة عند هذا الحد، ويتكون الخليط الذى يغلى عند هذه الدرجة من نحو ٢٠,٢ ٪ من حمض الهدروكلوريك بالوزن.

وإذا أخذنا محلولا تركيزه أقل من ٢٠,٢ ٪، فإنه من الممكن بتكرار التقطير التجزيئى الحصول على الماء نقيا فى القطير، ولكن لا يمكن الحصول على حمض الهدروكلوريك النقى. ويمكن الحصول فقط على حمض الهدروكلوريك النقى عند تقطير محاليل تركيزها أعلى من ٢٠,٢ ٪.

أما النوع الثالث من المحاليل الثنائية التى لضغطها البخارى الكلى نهاية صغرى فيمكن تمثيلها بالشكل البيانى (٥ ـ ٦):



(شكل ٥ـ٦)

وبتطبيق شرح مماثل للشرح السابق يمكن الحصول على (A) فى حالة نقية فى دورق التقطير، وعلى محلول تركيزه (M) فى المستقبل. كذلك يمكن بتقطير محلول تركيبه (Y) الحصول على (B) فى حالة نقية فى دورق التقطير، وعلى محلول تركيبه (M) فى القابلة.

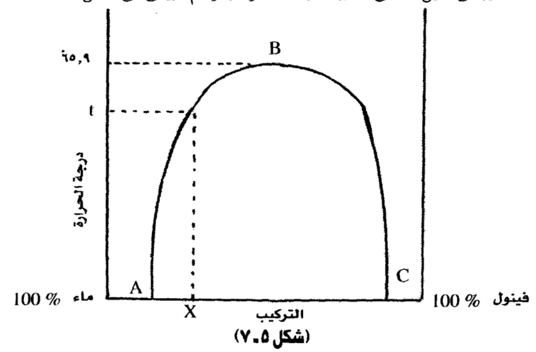
ثانيا ـ السوائل غير تامة الامتزاج Partially Miscible:

عند إضافة قـدر صغير من الإثيـر إلى قدر كبير من الماء، ثـم رج الخليط جيدا، فإننا نحصل على محلول رائق متجانس نتيجة لذوبان هذه الكمية الصغيرة من الإثير فى الماء.

وإذا أضفنا قدرا آخر من الإثير لهذا المحلول المتـجانس، فإننا نصل إلى حالة تبدأ عندها طبقتان فى الظهور فى المحلول، وتكون فيها الطبقة العليا عبارة عن محلول مشبع من الماء فى الإثير، والطبقة السفلى عبارة عن محلول مشبع من الإثير فى الماء. ويستمر تركيب هاتين الطبقتين ثابتا عند ثبوت درجة الحرارة.

وعادة مـا تزيد قابلية الذوبان للسـوائل غير تامـة الامتزاج بزيادة درجـة الحرارة، والسـبب فى ذلك أن رفع درجـة الحـرارة يزيد من حـركة الجـزيئـات ويقلل من قـوى التجاذب بينها، فتزداد بذلك قابلية هذه السوائل للذوبان بعضها فى بعض.

وأحد أمـثلة هذا النوع من المحاليل غير تـامة الامتزاج، هو مـحلول الفينول فى الماء، ويمكن تمثيل منحنى الذوبان لهذا المحلول بالرسم البيانى فى شكل (٥ ـ ٧):



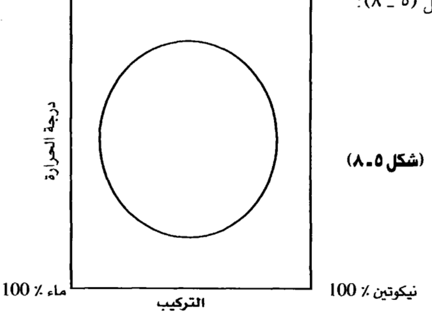
(شكل ٥ ـ ٧)

ويتـضح من هذا المنحنى أن رفع درجـة الحـرارة يزيد من ذوبان الفـينول فى الماء (المنحنى AB)، كذلك يزداد ذوبان الماء فى الفينـول برفع درجة الحرارة (المنحنى CB)، وعند رفع درجة الحرارة أعلى من ٦٥,٩ سلزيوس، يصـبح الفينول والماء تامى الامتزاج بجميع النسب.

وإذا بدأنا بخليط تركيبه (X)، نجد أنه يتكون من طبقتين، إحداهما تتكون من محلول مشبع من الفينول فى الماء، والأخرى محلول مشبع من الماء فى الفينول. وعند رفع درجة حرارة هذا الخليط، تبقى الطبقتان كما هما حتى تصل درجة الحرارة إلى (t)، وعندها تختفى الطبقتان ويصبح المحلول متجانسا. ونظرا لأن الفينول والماء يصبحان تامى الامتزاج عند ٦٥,٩° سلزيوس (النقطة B)، فإن هذه الدرجة تعرف باسم درجة الحرارة الحرجة للمحلول "Critical Solution Temperature".

وقد وجد أن بعض السوائل غير تامة الامتزاج يقل ذوبانها بارتفاع درجة الحرارة، ومثال ذلك محلول الإثير فى الماء الذى يكون متجانسا تماما فى درجات الحرارة العادية، ثم يتعكر وينفصل إلى طبقتين عند تدفئته، وذلك دليلا على قلة ذوبان الإثير فى الماء عند رفع درجة الحرارة.

وهناك حالات أخرى مثل حالة النيكوتين والماء، يمكن الحصول فيها على نهاية صغرى، ونهاية أخرى عظمى لدرجة الحرارة يصبح من الممكن تحتها أو فوقها الحصول على محلول متجانس تمام التجانس، ويمكن تمثيل هذه الحالة بالرسم البيانى فى شكل (٥ ـ ٨):



(شكل ٥ـ٨)

ثالثا ـ السوائل عديمة الامتزاج Practically Immiscible:

يصبح الضغط البخارى الكلى لخليط السوائل عديمة الامتزاج مساويا لمجموع الضغوط البخارية للسوائل المكونة للخليط، ويلاحظ أن الضغط البخارى الكلى لهذا النظام مستقل تمام الاستقلال عن كميات كل من المادتين المكونتين لهذا الخليط. ويمكن

فى هذه الحالة حساب تركيب البخار بافتراض اتباع البخار لقوانين الغازات، وعلى هذا الأساس يصبح عدد جزيئات كل مادة متناسبا تناسبا طرديا مع ضغط بخاره عند درجة الحرارة التى يتم عندها القياس. ومن أمثلة هذا النوع من السوائل عديمة الامتزاج، الكلوروفورم والماء، وثانى كبريتيد الكربون والماء.

وإذا فرضنا أن P_A هو الضغط البخارى للسائل النقى A، وأن P_B هو الضغط البخارى للسائل النقى B، وأن n_A، n_B هى أعداد الجرامات الجزيئية لكل منهما فى البخار، فطبقا للقاعدة السابقة إذا كان P يمثل الضغط الكلى للخليط،

فإن $$P = P_A + P_B$$

ويصبح تركيب البخار

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{n_A}{n_B}$$

وعند استخدام أوزان من كل من A، B فى البخار يصبح

$$\frac{W_A}{W_B} = \frac{M_A\, n_A}{M_B\, n_B} = \frac{M_A\, P_A}{M_B\, P_B}$$

حيث M هى الوزن الجزيئى لكل منهما.

ويغلى مثل هذا النظام عندما يصبح مجموع الضغط البخارى للمادتين المكونتين له P مساويا للضغط الجوى، وبذلك تصبح درجة غليان هذا الخليط أقل من درجة غليان مكوناته. ونظرا لأن الضغط البخارى الكلى للخليط لا يعتمد على الكميات النسبية لمكوناته، فإن علينا أن نتوقع أن تستمر درجة الغليان ثابتة ما دامت هناك أية كمية من هذه المكونات.

وتستخدم هذه الخاصية فى عمليات التقطير البخارى للمواد التى لا تذوب فى الماء، وتكون درجة غليانها مرتفعة إلى حد ما، وبذلك يمكن تقطيرها عند درجة منخفضة نسبيا عن درجة غليانها، بإمرار تيار من المادة عديمة الذوبان مع الماء، ولكن يفضل إمرار البخار فى الخليط؛ لأنه يساعد أولا على التقليب، كما يساعد ثانيا على الوصول إلى حالة الاتزان بين البخار وبين طبقتى السائلين فى زمن أقل.

فصل السوائل عديمة الامتزاج:

عند وجود طبقتين من سائلين لا يمتزجان، يمكن فصلهما بعضهما عن بعض باستخدام قمع فصل. ويمكن سحب الطبقة السفلى بفتح صنبور القمع باحتراس وترك الطبقة العليا فى القمع.

الانتشار والتوزيع فى أنظمة السوائل فى السوائل

عند وجود طبقتين من سائلين غير تامى الامتزاج أو من سائلين عديمى الامتزاج، ثم أضيفت إليهما مادة ثالثة قابلة للذوبان فى كل منهما، تتوزع هذه المادة فى طبقتى السائلين بنسبة ثابتة فى كل منهما عند ثبوت درجة الحرارة.

أى أن
$$\frac{c_1}{c_2} = K$$

حيث c_1 هو تركيز المادة فى الطبقة الأولى

c_2 هو تركيز المادة فى الطبقة الثانية.

K ثابت يعرف باسم معامل التوزيع Partition Coefficient.

وتعرف المعادلة السابقة باسم قانون التوزيع، وعند تماس المادة الصلبة مع طبقتى السائلين (أى عند وجود زيادة منها) فإنه عند بلوغ حالة الاتزان تصبح الطبقتان مشبعتين.

أى أن
$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{S_1}{S_2} = K$$

حيث كل من S_1، S_2 هو ذوبان التشبع فى كلا الطبقتين.

وينطبق قانون التوزيع على كثير من المواد بشرط وجود المادة بنفس وزنها الجزيئى فى كلا السائلين، ولكن إذا حدث نوع من التفكك أو التجمع للمادة، فإن قانون التوزيع يصبح ساريا فقط بالنسبة للأصناف الجزيئية للمادة التى تكون مشتركة بين السائلين، أى الأصناف المتشابهة فى كل منهما.

استخدام قانون التوزيع فى تعيين تفكك أو تجمع المذاب فى المذيب:

سبق أن ذكرنا أن قانون التوزيع يصلح للاستخدام فقط عندما يكون للمذاب نفس الوزن الجزيئى فى السائلين. ومثال ذلك أنه عند توزيع حمض البنزويك بين الماء والبنزين، نجد أنه يوجد فى طبقة البنزين على هيئة جزيئات مفردة C_6H_5COOH، وعلى هيئة جزيئات متجمعة $(C_6H_5COOH)_2$.

أما فى طبقة الماء، فإن الحمض يوجد على هيئة جزيئات (غير متفككة) ويوجد أيضا على هيئة أيونات مثل أيون الهدروچين H^+، وأيون البنزوات $C_6H_5COO^-$.

وإذا فرضنا أن (∝) تمثل جـزء المذاب الذى تفكك أو تجـمع فـإن (∝ - 1) تمثل الجزء الذى لم يتـغير من المذاب (الحـمض)، وعلى هذا يمكن كتابة قـانون التوزيع على الوجه التالى:

$$\frac{(1-\propto_1)\,C_1}{(1-\propto_2)\,C_2} = K$$

وإذا فرضنا أن لدينا مذابا (X) يوجد على هيئة جزيئات منفردة فى أحد المذيبات، ويوجد على هيـئة متـجمعة فى مـذيب آخر، أى يوجد على هيـئة (X_n)، وعلى ذلك فإن:

$$nX = X_n$$

فإذا كانت C_2 هى التركيز الكلى للمذاب (X)، وكانت (∝) تمثل الجزء المتجمع منه فإن C_2 (∝ - 1) تصبح ممثلة لتركيز الجزيئات البسيطة غير المتجمعة، وتصبح $\frac{\propto C_2}{n}$ هى تركيز الجزيئات المتجمعة.

وعند تطبيق قانون الاتزان نحصل على

$$\propto C_2 / n\,(1-\propto)^n\ C_2^n = K_a$$

أو

$$(1-\propto)\,C_2 = \sqrt[n]{\propto C_2 / n\,K_a}$$

حيث K_a هو معامل التجمع.

وإذا فرضنا أن قانون التوزيع يمكن تطبيقه على الجزيئات البسيطة فقط فإن:

$$\frac{C_1}{(1-\propto_2)\,C_2} = \frac{C_1}{\sqrt[n]{\propto C_2 / n\,K_a}} = K$$

حيث C_1 هو تركيز المادة فى المذيب الأول، وK هو معامل التوزيع. وإذا كانت جزيئات المادة فى المذيب الثانى متجمعة كلية، فإن (∝) سوف تساوى الوحدة، وتصبح المعادلة السابقة كما يلى:

$$\frac{C_1}{\sqrt[n]{C_2}} = \text{ثابت}$$

ويمكن استخدام هـذه العلاقة السابقة لتعـيين قيمة (n) فى بعض الحالات، مثل حالة توزيع حمض البنزويك بين الماء والبنزين، وفيـما يلى بعض النتائج العملية التى تم الحصول عليها فى هذه الحالة عند ٦٠° سلزيوس.

C_1	C_2	C_1 / C_2	$C_1 / \sqrt{C_2}$
0.00329	0.0156	0.210	0.0263
0.00579	0.0494	0.117	0.0262
0.00749	0.0835	0.089	0.0259
0.0114	0.195	0.058	0.0258

ويتضح من هذه النتائج أن قيم C_1 / C_2 يختلف بعضها عن بعض بشكل واضح، على حين أن قيم $C_1 / \sqrt{C_2}$ متساوية وثابتة تقريبا، مما يدل على أن حمض البنزويك يكاد يكون فى البنزين على هيئة جزيئات ثنائية التجمع.

وباتباع أسلوب مماثل يمكننا الحصول على علاقة فى حالة التفكك، ويعد توزيع مذيب بين سائلين عديمى الامتزاج أساسا لعمليات الاستخلاص التى تجرى دائما فى الكيمياء العضوية.

ويساوى معامل التوزيع النسبة بين ذوبانية المذاب فى المذيبين، ونظرا لأن المركبات العضوية سهلة الذوبان فى المذيبات العضوية مثل الإثير والبنزين، أكثر منها فى الماء، فإنه يمكن استخلاصها من المائية بمثل هذه المذيبات. وعادة ما يضاف إلكتروليت إلى المحلول المائى لتقليل ذوبان المادة العضوية فى الماء.

محاليل المواد الصلبة فى السوائل

يمكن نظريا اعتبار أن جميع المواد الجامدة (الصلبة) تذوب فى كل السوائل، ولكن ذوبانية هذه المواد تختلف إلى حد كبير من نظام إلى آخر. ومثال ذلك أن السكر سهل الذوبان فى الماء ، على حين أن الطباشير شحيح الذوبان فيه.

والمحلول المشبع من المادة الجامدة فى سائل، هو المحلول الذى يتبقى فيه جزء من المادة الجامدة فى حالة اتزان مع المحلول فى درجة حرارة معينة، ويعنى هذا أن السائل قد أذاب أقصى ما يستطيع إذابته من المادة الجامدة عند هذه الدرجة.

ويترتب على ذلك أن تركيز التشبع يزداد بزيادة درجة الحرارة فى أغلب الأحوال. وعند تبريد المحلول المشبع الرائق الذى لا يحتوى على أية آثار من المادة الجامدة، فإن الزيادة من المادة الذائبة عند هذه الدرجة الجديدة من الحرارة، قد لا تترسب، ويقال عندئذ أن هذا المحلول قد أصبح محلولا فوق مشبع "Supersaturated".

ويمكن تفسير ظاهرة فوق التشبع بافتراض أن بعض البلورات المتناهية فى الصغر "Submicroscopic Crystals"، والتى تكون عادة هى أول ما يترسب من المادة الجامدة، قد تكون نسبة ذوبانها أعلى، وعلى هذا تتعطل عملية تكوين البلورات الكبيرة ويتأخر ترسيب المادة.

وعند إضافة بلورة واحدة من المذاب إلى المحلول فوق المشبع تبدأ عملية التبلور فى الحدوث، وتترسب الزيادة من المذاب فى الحال، حتى يصل المحلول إلى درجة التشبع فقط عند هذه الدرجة الجديدة.

العوامل التى تؤثر على ذوبانية المواد الجامدة فى السوائل:

تعتمد ذوبانية المواد الصلبة فى السوائل على عدة عوامل أهمها:

١ ـ طبيعة كل من المذيب والمذاب.

٢ـ طبيعة جسيمات المادة الجامدة.

٣ ـ درجة الحرارة.

أولا ـ طبيعة كل من المذيب والمذاب:

عند إذابة مادة غير إلكتروليتية فى مذيب ما، فإنه فى الحالة المثالية، تنفصل جزيئات المادة الصلبة من البلورة نتيجة لخاصية الاهتزاز الحرارى لجزيئات السائل "Thermal Agitation"، وبذلك يؤدى الاصطدام المتوالى لجزيئات الماء بسطح البلورة إلى تفككها تدريجيا. وتبدأ جزيئات المادة الجامدة فى الانتشار فى خلال السائل حتى يصل المحلول إلى درجة التشبع. وتحتاج هذه العملية إلى امتصاص قدر من الحرارة يتناسب مع حرارة التسامى (تحول الصلب مباشرة إلى بخار).

ويختلف الأمر عن ذلك عند إذابة إلكتروليت فى سائل ما، مثل إذابة كلوريد الصوديوم فى الماء. وتتعلق عادة ذوبانية عديد من المواد غير العضوية، بشكل كيفى، بخواصها النشيطة، فتعتمد درجة ذوبان أى مادة على طاقة الشبيكة البلورية "Space Lattice"، وعلى طاقة هدرتة الأيونات "Hydration".

وتمثل طاقة الشبيكة البلورية فى حالة كلوريد الصوديوم درجة الحرارة اللازمة لتجميع كل من أيونات الصوديوم والكلور من ما لا نهاية إلى المواضع التى يشغلها كل منهما فى شبيكة البلورة، على حين تمثل طاقة الهدرتة للأيونات، الطاقة المنطلقة عند اتحاد الأيونات الحرة مع جزيئات الماء لتكوين الأيونات المهدرتة.

وكى نفهم هذه العـملية، علينا أن نتناول طريقة تكـوين بلورة كلوريد الصوديوم من فلز الصوديوم ومن غاز الكلور، ويمكن حدوث ذلك طبقا للخطوات التالية:

١ ـ تسامى فلز الصـوديوم بواسطة طاقة التـسامى Q، ويتحـول فيهـا من الحالة الجامدة إلى الحالة البخارية.

$$Na \xrightarrow[\text{طاقة التسامى}]{Q} Na$$

صلب   بخار

٢ ـ تحول ذرات الصوديوم فى البخار إلى أيونات الصـوديوم بفقد إلكترون واحد من كل ذرة، والطاقة اللازمة لذلك هى طاقة التأين J.

$$Na \xrightarrow[\text{طاقة التأين}]{J} Na^+$$

ذرة فى البخار   أيون فى البخار

٣ ـ تفكك جزيئات الكلور إلى ذرات بواسطة طاقة التفكك D لكل جرام ذرة.

$$Cl_2 \xrightarrow[\text{طاقة التفكك}]{D} Cl + Cl$$

جزىء   ذرات

٤ ـ تحول كـل ذرة كلور إلى أيون كلور باستـقبـال إلكترون واحـد فى كل ذرة، وينطلق فى هذه العمليـة قدر من الطاقة E هو طاقة الميل للإلكترونات لكل جرام ذرة.

$$Cl \xrightarrow[\text{طاقة الميل للإلكترونات}]{E} Cl^-$$

ذرة   أيون

٥ ـ اتحاد كل من أيونات الصوديوم الموجبة Na^+ بأيونات الكلور السالبة Cl^- فى البخار لتكوين كلوريد الصوديوم الصـلب، وينطلق فى هذه العملية قدر من الطاقة U هو طاقة الشبيكة البلورية.

وتسـاوى طاقة التكوين أو حـرارة التكوين "Heat of Formation" (H)، وهى الطاقة المنطلقة عند الاتحـاد المباشر لهذين العنصرين، المجمـوع الجبرى لكل هذه الأنواع من الطاقة سابقة الذكر.

$$\therefore \quad H = U - J - Q - D + E$$

وعند إذابة كلوريد الصوديوم فى الماء، فإننا نعلم أنه يتفكك إلى الأيونات Na^+، Cl^-، وهى تحتاج إلى طاقة الهدرتة فقط.

$$NaCl + aqua \longrightarrow Na^+_{aqua} + Cl^-_{aqua}$$

وتأخذ عملية الذوبان مجراها على خطوتين هما:

١ ـ تحول البلورة الصلبة لكلوريد الصوديوم إلى أيونات Na^+، Cl^- فى الحالة الغازية، وهى تحتاج فى هذا التحول إلى إضافة طاقة الشبيكة (U -).

٢ ـ انتقال الأيونات Na^+، Cl^- من الحالة الغازية إلى حالة الذوبان فى الماء، وينطلق فيها مجموع طاقتى هدرتة $W\ Cl^-$، $W\ Na^+$.

وعلى ذلك فإن حرارة الذوبان لأى مادة (L)، هى عبارة عن الفرق بين هاتين الخطوتين السابقتين.

$$L = W\ cation + W\ anion - U\ crystal$$

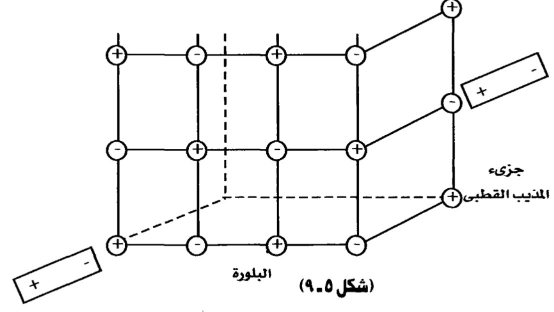
أى أن حرارة الذوبان تساوى مجموع طاقتى هدرتة الكاتيون والأنيون مطروحا منها طاقة الشبيكة البلورية.

وعندما تكون طاقة الشبيكة فى مركب ما أعلى من مجموع طاقتى هدرتة كل من الكاتيون والأنيون، فإن هذا المركب عندما يذوب فى الماء لابد وأن يمتص قدرا من الحرارة.

كذلك عندما تكون طاقة الشبيكة البلورية أقل من مجموع طاقتى هدرتة الأنيون والكاتيون، فإن هذا المركب لابد وأن يطلق قدرا من الحرارة عند ذوبانه فى الماء. وقد لوحظ أن هناك نوعا من التوازى بين ذوبانية المركب غير العضوى، ودرجة حرارة الذوبان، ويعنى ذلك أن درجة حرارة الذوبان تزداد مع زيادة قابلية الماء للذوبان.

أما فيما يتعلق بطبيعة المذيب، فقد لوحظ أن السوائل القطبية تذيب الإلكتروليتات بسهولة أكثر من غيرها من السوائل غير القطبية، ويمكن تفسير ذلك باعتبار أن القطبية الثنائية لجزيئات السائل القطبى مثل الماء تساعد على فصل الأيونات من البلورات.

كذلك تصبح عملية الذوبان أكثر سهولة كلما زاد ثابت العزل للسائل المذيب؛ لأن ذلك سوف يساعد على خفض قوة التجاذب بين كل من الأنيونات والكاتيونات.



(شكل ٥-٩)

وتعد جـزيئات الماء من أفضل الأمـثلة فى هذا المجال، فهى جـزيئات قطبيـة تمثل عادة بالرمز:

$$\delta^{-}\ O \begin{matrix} H\ \delta+ \\ H\ \delta+ \end{matrix}$$

وثابت عزل الماء مرتفع بما فيه الكفاية ليمنع تجاذب الأنيونات والكاتيونات، ولهذا فإن الماء يعد من أفضل المذيبات لعدد كبير من المواد الصلبة.

ثانيا- حجم الجسيمات:

من المعروف أن الجسـيمات الصغيرة لأى مـادة صلبة أسهل ذوبانا من جسيـماتها الكبيرة؛ وذلك بسبب كبـر مساحة سطوح الجسيمات الصغيرة المعـرضة لجزيئات السائل المذيب.

ويترتب على ذلك أن ذوبان المادة الصلبة يزداد كلما صغر حجم جسيماتها؛ حتى نصل إلى حد معين لا تزداد عنده ذوبانية المادة أكثر من ذلك.

وعند إذابة مادة عسيرة الذوبان فى الماء مـثل أكسيد الفضة Ag_2O ، فإن ذوبانيتها التى يعبر عنهـا بعدد الجرامات الجزيئيـة من أيونات الفضة Ag^+ فى اللتر، تعتمد على حجم جـسيمـات الأكسـيد حتى يصل حـجم هذه الجسيـمات إلى حـجم الجسيـمات الغروانية، وعندها تصل ذوبانية أكسيد الفضة إلى أقصى قيمة لها، ولا يمكن زيادتها بعد ذلك.

وعند احتواء المحلول على جسيمات صغيرة وأخرى كبيرة، فإن المحلول سوف يصبح محلولا فوق مشبع بالنسبة للجسيمات الكبيرة، وينتج عن ذلك حدوث ترسيب من المحلول على هذه الجسيمات الكبيرة، على حين تذوب الجسيمات الصغيرة لتشبع المحلول. وتتكرر هذه العملية حتى تختفى الجسيمات الصغيرة تماما ولا يتبقى إلا الجسيمات الكبيرة.

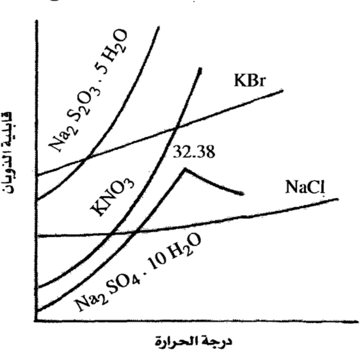
ويعنى ذلك أنه عند وجود محلول مشبع يحتوى على كل من الصغيرة والكبيرة من المذاب، فإن الجسيمات الصغيرة سوف تختفى بعد قليل، أى سوف تذوب، على حين تنمو الجسيمات الكبيرة فى الحجم.

ثالثا ـ تأثير درجة الحرارة:

نظرا لأن عملية ذوبان المادة الصلبة فى سائل تتضمن تفتيت المادة المذابة إلى جزيئات وتوزيعها فى حالة شبه غازية فى خلال المذيب، فإنه من المتوقع أن يكون هناك احتياج إلى قدر من الطاقة يكافئ مجموع حرارتى الانصهار والتبخير.

وإذا لم يتوفر مصدر للحرارة من خارج المحلول، فإنه من المتوقع أن تنخفض درجة حرارة المحلول نتيجة لذوبان المادة. ويفسر ذلك أن أغلب المواد الصلبة تمتص قدرا من الحرارة عند ذوبانها، ولذلك تزداد قابليتها للذوبان عند رفع درجة الحرارة. أما إذا كانت المادة الصلبة تطلق بعض الحرارة عند ذوبانها، فإن قابليتها للذوبان تقل برفع درجة الحرارة.

ومن أمثلة ذلك كبريتات الصوديوم [$Na_2SO_4 . 10H_2O$] فهى تذوب أولا فى الماء بارتفاع درجة الحرارة حتى تصل إلى ٣٢,٣٨ سلزيوس، ثم تبدأ قابليتها للذوبان تقل بعد ذلك بارتفاع درجة الحرارة.



(شكل ٥ ـ ١٠)

وعندما تذوب المادة دون أن تمتص حرارة أو تطلقها، كما فى حالة كلوريد الصوديوم فى الماء، فإن قابلية الذوبان لا تتأثر تقريبا بارتفاع درجة الحرارة كما هو مبين فى الشكل (٥ - ١٠).

يلاحظ أنه فى حالة كبريتات الصوديوم يحدث تغير فى نوعية المادة فى أثناء ذوبانها، فهى فى درجة حرارة تقل عن ٣٢,٣٨° سلزيوس، يكون هناك اتزان بين المادة المذابة وبين كبريتات الصوديوم المهدرتة $Na_2SO_4 . 10H_2O$. وهذه الأخيرة تذوب مع امتصاص الحرارة. وفى درجات حرارة أعلى من ٣٢,٣٨°، يكون الملح الذائب فى حالة اتزان مع كبريتات الصوديوم اللامائية Na_2SO_4، التى تذوب مع انطلاق حرارة.

وتعرف درجة الحرارة ٣٢,٣٨° بالنسبة لكبريتات الصوديوم بأنها درجة الحرارة الانتقالية "Transition Temperature". أما المواد الأخرى مثل نترات البوتاسيوم KNO_3، وبروميد البوتاسيوم، فهى تذوب مع امتصاص حرارة، ولهذا تزداد قابليتها للذوبان برفع درجة الحرارة.

محاليل المواد الصلبة فى المواد الصلبة

هذا النوع من المحاليل له أهمية خاصة فى صناعة الفلزات وصناعة السبائك الناتجة منها.

وأهم الصعوبات التى تقابل الدارس لهذا النوع من المحاليل هى الزمن الطويل اللازم لملاحظة ما قد يحدث من تغيرات عند تلامس مادتين جامدتين معا. ومثال ذلك أنه عند تلامس كتلتين من الذهب والرصاص عند درجة حرارة ثابتة، وجد بعد مرور أربع سنوات وجود بعض الذهب فى داخل كتلة الرصاص، وعلى عمق نحو سبعة مليمترات من سطحها.

وتحضر محاليل المواد الصلبة فى المواد الصلبة بطرق أخرى مثل طرق البلورة من محاليل هذه المواد. ومن المعروف أنه عند تبريد محلول مخفف من إحدى المواد لدرجة حرارة منخفضة، فإن بعض بلورات المذيب قد تنفصل منه أولا، وعادة ما تكون هذه البلورات خالية تماما من أية آثار للمذاب.

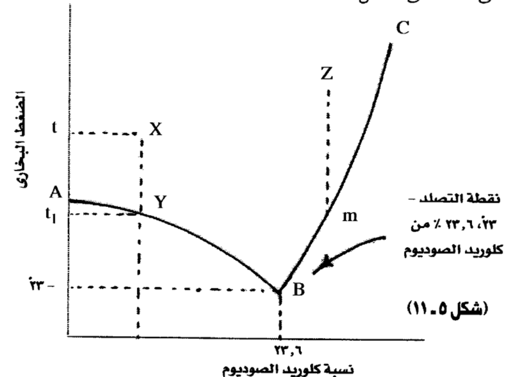
وعند تبريد محلول من اليود فى البنزين، يحدث شىء مخالف لهذه القاعدة، فقد وجد أن بلورات البنزين التى تنفصل بالتبريد تحتوى على بعض اليود. وقد لوحظ أنه عند تغيير تركيز محلول اليود فى البنزين، لا تتأثر النسبة بين كمية اليود وبين كمية المذيب الموجودة بالبلورات التى تترسب بالتبريد.

ونظرا لأن البلورات الصلبة يتوزع فيها المذاب بانتظام فقد سميت بالمحاليل الصلبة Solid Solutions. كذلك فإن البلورات المزدوجة التى تنفصل من محاليل المواد متجانسة التركيب Isomorphous، تعتبر محاليل متجانسة من المادتين الجامدتين إحداهما فى الأخرى. وهناك كثير من السبائك التى ينطبق عليها وصف المحاليل الصلبة.

منحنى التجمد والذوبان لملح الطعام:

عند تبريد محلول مخفف من كلوريد الصوديوم فى الماء، يبدأ المحلول فى التجمد عند درجة حرارة معينة، وتنفصل منه أولا بلورات من الثلج. ولا يحدث هذا الانفصال عند درجة الصفر، ولكنه يحدث فى درجة حرارة تقل عن الصفر؛ لأن وجود الملح المذاب فى المحلول يخفض كثيرا من درجة تجمده.

ويعتمد الانخفاض فى درجة تجمد المحلول على كمية الملح المذاب وهو ما يمثله المنحنى (AB) فى الشكل (٥ ـ ١١):



(شكل ٥ ـ ١١)

وإذا فرضنا أننا بدأنا بمحلول تركيزه (X)، ثم بردناه، فإن نسبة كلوريد الصوديوم فيه تستمر ثابتة مع انخفاض درجة الحرارة، حتى تصل درجة حرارة المحلول إلى (t_1)، وعندها يقابل الخط (XY) منحنى التجمد (AB) عند (Y) وتبدأ بلورات الثلج فى الانفصال.

ونظرا لانفصال بلورات الثلج، فـإن المحلول يصبح أكثر تركيـزا، ولهذا تنخفض درجة تجمده أكـثر. وباستمرار انفصال بلورات الثلج يـزداد تركيز المحلول فى اتجاه الخط (AB).

وإذا أخذنا محلولا أكثر تركيزا عند (Z) مثلا وبردناه، فإن درجة حرارته تقل فى اتجاه الخط (Zm) حتى يقابل منحنى الذوبان (CB) عند النقطة (m)، وهى النقطة التى يصبح عندها المحلول مـشبعـا، ويبدأ الملح فى الانفصال من المحـلول وهو يتبع منحنى الذوبان (CB) حتى يصل إلى النقطة (B).

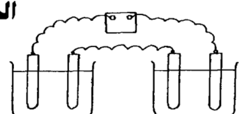
وهكذا نجد أن منحنى التجمد (AB)، ومنحنى الذوبان (CB) يلتقيان عند نقطة واحدة هى النقطة (B) التى يكون عندها تركيز مـحلول الملح ٢٣,٦ ٪، ودرجة الحرارة - ٢٣° سلزيوس.

وعند هذه النقطة يتـجمـد المحلول كله مـرة واحدة، وتسـمى النقطة (B) «نقطة التصلد» "Eutectic Point"، كـما تسـمى درجـة الحـرارة - ٢٣° باسم درجة حـرارة التصلد، ويسمى الخليط الناتج باسم خليط التصلد.

وهكذا فإن درجة حرارة التصلد لخليط من المواد مثل كلوريد الصوديوم والماء هى درجة التـجمد الدنيـا لهذا الخليط. وتشـاهد مثل هذه الأنظمة التـصلدية فى كثـير من السبائك.

الباب السادس





Collegative Properties of Dilute Solutions

تعتـمد الخواص المترابـطة لأى نظام من الأنظمة على عدد الجـزيئات التى تؤثر فى هذا النظام وليس على طبيعة هذه الجـزيئات، وهى تختلف عن الخواص الأخرى التى تنتج عن مجمـوع خواص مكونات المادة والتى تعرف باسم خواص الإضافة "Additive Properties".

الانتشار فى السوائل

Diffusion in Liquids

عند وضع بضع بلورات من مـادة ملونة مـثل كبـريتـات النحاس الزرقـاء اللون، فى قاع مـخبار ممـلوء بالماء، فإننا نجد أن الماء حـول هذه البلورات يتلون باللون الأزرق، ثم ينتشر اللون بعد ذلك فى كل الماء.

وتبين هذه التجربة أن انتشار المادة الجامدة فى السائل يشبه انتشار الغازات، وهى تبين أيضا أن جزيئات السائل تتحرك فى جميع الاتجاهات.

ويحدث نفس الانتشار بين المحاليل، فعند وضع محلول مركز من كبريتات النحاس أسـفل طبقة من الماء النقى، نجـد أن المحلول كله قد تلون باللون الأزرق نتيجة لانتشار محلول كبريتات النحاس فى الماء.

وتزداد سرعة الانتـشار بزيادة درجة الحرارة وهى تتناسب تنـاسبا طرديا مع التركيز.

الانتشار الغشائى Dialysis

تحدث ظاهرة مماثلة لظاهرة الانتشار عندما يفصل السوائل غشاء شبه منفذ. وإذا وضـعنا فى كيس من ورق الـرق محلولا من كلوريـد الصوديوم وقليـلا من

زلال البيض (الألبومين)، ثم غمرنا هذا الكيس فى كأس ممتلئ بالماء، فإننا نجد بعد عدة أيام، أن أغلب محلول الملح قد مر خلال ورق الرق وانتشر فى الماء الموجود خارجه، على حين بقى كل الألبومين فى داخل الكيس.

وقد وجد فيما بعد أن بعض المواد لها القدرة على المرور فى خلال مثل هذه الأغشية شبه المنفذة، وأطلق عليها اسم المواد البلورية Crystalloids أو شبه البلورية، مثل السكر، وملح الطعام، وكبريتات المغنسيوم ونترات البوتاسيوم وغيرها، على حين أن بعض المواد الأخرى لا تستطيع النفاذ من هذه الأغشية وأطلق عليها اسم الغروانيات "Colloids"؛ لأنها تشبه الغراء فى خواصها، مثل الألبومين، والچيلاتين وغيرها.

وتسمى ظاهرة الفصل بين المواد بواسطة الأغشية شبه المنفذة باسم الانتشار الغشائى "Dialysis" أو الديلزة. ويسلك الغشاء شبه المنفذ مسلك شبكة بها ثقوب متناهية فى الصغر تسمح بمرور جزيئات السائل وأيونات المذاب أو جزيئاته من خلالها، وتمنع مرور الجسيمات الغروانية كبيرة الحجم.

ولا يجب الخلط بين الديلزة والأسموزية، ففى الحالة الأخيرة لا يمر من خلال الغشاء إلا جزيئات المذيب فقط.

ويعتمد معدل الديلزة على عدة عوامل، أهمها حجم ثقوب الغشاء، ودرجة الحرارة، والشحنات الكهربائية التى تحملها الجسيمات، ودرجة تركيز المحاليل على جانبى الغشاء.

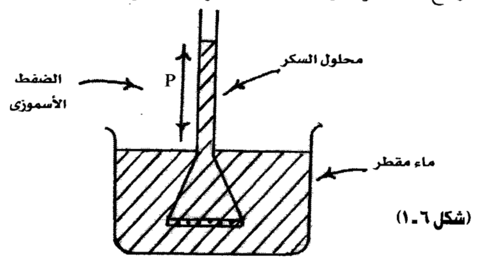
وتعد الديلزة إحدى وسائل تنقية الغروانيات، فعادة ما تحتوى المواد الغروانية على بعض المواد البلورية، ويمكن فصل هذه المواد الأخيرة بتكرار عملية الديلزة مع تغيير السائل الواقع خارج الغشاء.

الأسموزية Osmosis

يمكن وصف الأسموزية بأنها مرور المذيب خلال غشاء، من محلول مخفف إلى محلول آخر أكثر تركيزا.

ويمكن مشاهدة هذه الخاصية بوضوح إذا أخذنا قمعا كما فى الشكل (٦ ـ ١) وسددنا طرفه الواسع بشريحة رقيقة من شرائح البطاطس، ثم وضعنا فيه محلولا مركزا من السكر فى الماء، ثم وضعنا القمع فى كأس به ماء مقطر بحيث يتساوى سطح الماء مع سطح محلول السكر فى داخل القمع. بعد مضى مدة من الزمن نجد أن سطح

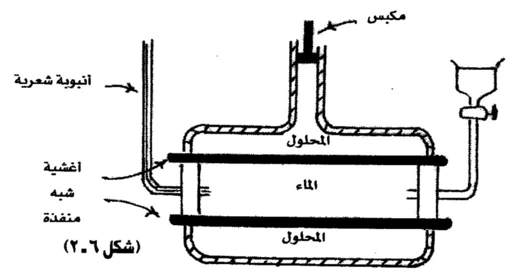
محلول السكر فى داخل القمع قد ارتفع، ويستمر ارتفاع هذا السطح حتى نصل إلى حالة اتزان بين الضغط الأسموزى وبين وزن عمود السائل فى القمع، وبذلك يمكن اتخاذ ارتفاع هذا العمود مقياسا للضغط الأسموزى للمحلول.



(شكل ٦ ـ ١)

وقد أمكن فيما بعد تحضير أغشية شبه منفذة جيدة لا تسمح بمرور جزيئات المذاب، وكان أول هذه الأغشية يتكون من حديدو سيانيد النحاس $[Cu_2 Fe (CN)_6]$، واستخدمت بعد ذلك أغشية من البوليمرات لها خواص شبه منفذة جيدة.

ويمكن قياس الضغط الأسموزى عمليا بطريقة مباشرة كالجهاز المبين فى الشكل (٦ ـ ٢):



(شكل ٦ ـ ٢)

ويفصل الماء عن المحلول فى هذا الجهاز أغشية شبه منفذة محمولة أو مرسبة على صفائح مسامية، ويعادل الضغط الناتج من دخول الماء إلى المحلول بمكبس خاص فوق سطح المحلول، ويمكن التحكم فى ذلك بملاحظة سطح الماء فى الأنبوبة الشعرية الجانبية

ثابتا عند علامة معينة. وعند الوصول إلى حالة اتزان يصبح الضغط المستعمل بواسطة المكبس مساويا للضغط الأسموزى.

النظريات الخاصة بالأغشية شبه المنفذة:

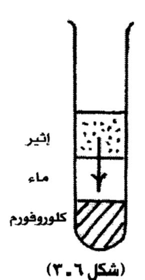
١- نظرية المنخل Sieve Theory:

كان العالم الألمانى «تراوبه» "M. Traube" هو أول من حضَّر غشاء شبه منفذ من حديدو سيانيد النحاس عام ١٨٦٤، وقد قدم تفسيرا لعمل هذا الغشاء باعتبار أن الغشاء شبه المنفذ يعمل مثل منخل به ثقوب صغيرة تسمح بمرور الجزيئات الصغيرة للمذيب، ولا تسمح بمرور الجزيئات الكبيرة للمذاب.

وقد وجد فيما بعد أن بعض هذه الأغشية بها ثقوب كبيرة، أكبر من حجم جزيئات المذاب، ومع ذلك فهى لا تسمح بمرور هذه الجزيئات من خلالها.

٢- نظرية المحلول Solution Theory:

يمكن تفسير هذه النظرية بالتجربة التالية شكل (٦ ـ ٣):
إذا وضعنا فى أنبوبة واسعة ثلاثة سوائل مختلفة بالترتيب التالى، الكلوروفورم فى قاع الأنبوبة، تعلوه طبقة من الماء، ويعلو الماء طبقة من الإثير، نجد أن الإثير، لأنه يذوب فى الماء إلى حد ما، يستطيع النفاذ إلى طبقة الكلوروفورم، على حين لا يستطيع الكلوروفورم أن ينفذ إلى طبقة الإثير لأنه لا يذوب فى الماء.



(شكل ٦ ـ ٣)

وتعد طبقة الماء فى هذه التجربة ممثلة للغشاء شبه المنفذ، وقد وجد فعلا أن حديدو سيانيد النحاس يمتص الماء من محلول السكر فى الماء تاركا جزيئات السكر فى المحلول.

٣- نظرية البخار Vapour Theory:

عند إذابة مذاب فى سائل ما فإن سطح المحلول يمثل غشاء شبه منفذ بالنسبة لجزيئات المذاب، وقد فسر عمل الغشاء شبه المنفذ باعتبار أن جزيئات البخار هى التى تمر من خلال الغشاء، ونظرا لأن الضغط البخارى للسائل النقى أو المذيب أعلى دائما من الضغط البخارى للمحلول، فإن عملية التقطير أو مرور البخار سوف تكون دائما من المذيب إلى المحلول.

ولا تصلح هذه النظريات لتفسير عمل الأغشية شبه المنفذة تفسيرا كافيا.

قوانين الضغط الأسموزى:

١ ـ تبين من كثير من التجارب العملية أن الضغط الأسموزى يتناسب تناسبا طرديا مع تركيز المحلول، فإذا كانت Π تمثل الضغط الأسموزى و C تمثل تركيز المحلول، فإنه عند ثبات درجة الحرارة:

$\Pi \propto C$ ، أو $\frac{\Pi}{C} =$ ثابت

ويتناسب حجم المحلول مع التركيز تناسبا عكسيا.

أى أن $V = \frac{1}{C}$

$\therefore$ ثابت $= \Pi V = \frac{\Pi}{C}$

ويتضح من ذلك أن المحاليل المخففة تتبع قانونا مماثلا لقانون بويل فى حالة الغازات.

٢ ـ كذلك تبين من تجارب أخرى أن الضغط الأسموزى يتناسب تناسبا طرديا مع درجة الحرارة المطلقة.

أى أن $\Pi \propto T$

وحيث إن $\Pi V =$ ثابت ، $\Pi \propto \frac{1}{V}$

$\therefore$ $\Pi V = RT$

وهى المعادلة التى تشبه المعادلة العامة للغازات، وحتى الثابت R = ٠٨٢ , ٠ لتر ـ جو ـ درجة$^{-1}$ ـ مول$^{-1}$

ويمكن كتابة المعادلة كما فى حالة الغازات

$$\Pi V = \frac{W}{M} RT$$

حيث W هى وزن المذاب بالجرامات، M هى وزنه الجزيئى.

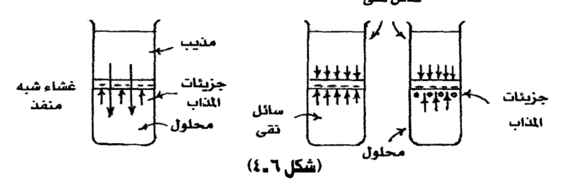
٣ ـ تبين أيضا أن المحاليل ذات التركيز الجزيئى المتماثل، لها نفس الضغط الأسموزى عند ثبوت درجة الحرارة. ويعنى التركيز الجزيئى هنا عدد الجرامات الجزيئية المستخدمة من كل مادة.

ويمكن صياغة هذا القانون بطريقة أخرى بأن نقول أنه **«عند ثبوت درجة الحرارة فإن المحاليل متساوية الحجوم التى لها نفس الضغط الأسموزى تحتوى على نفس العدد من الجزيئات»**.

ومثال ذلك أننا إذا أذبنا ٣٤٢ جراما من السكروز فى حجم معين من الماء، وأذبنا ١٨٠ جراما من الجلوكوز فى نفس الحجم من الماء فإننا سنجد أن الضغط الأسموزى للمحلول الأول هو نفس الضغط الأسموزى للمحلول الثانى؛ لأننا استخدمنا الأوزان الجزيئية للسكر فى الحالتين، وأذبناهما فى نفس الحجم من الماء.

ويلاحظ أن الصياغة السابقة لقانون الضغط الأسموزى تجعل هناك تشابها كبيرا مع قانون أفوجادرو للغازات، وقد دعا هذا العالم «فانت هوف» "Van't Hoff" إلى القول بأن الضغط الأسموزى لمحلول مخفف يساوى الضغط الناتج من نفس عدد جزيئات المذاب إذا وجدت على هيئة غاز يشغل نفس حجم المحلول، وبهذا فإن جزيئات المذاب يمكن أن تسلك مسلك جزيئات غاز مثالى، وأن المذيب يمثل الوعاء الذى يشغله هذا الغاز.

وهذا التشابه بين الغازات وبين المحاليل المخففة أدى إلى افتراض أن الضغط الأسموزى ينتج فى الحقيقة من اصطدام جزيئات المذاب بسطح الغشاء شبه المنفذ. ويمكن تمثيل ذلك بأسطوانة تحتوى على محلول مذاب فى مذيب، ومذيب وحدة، ويفصلهما غشاء شبه منفذ متحرك. وينتج عن الاصطدام المتواصل لجزيئات المذاب بسطح الغشاء شبه المنفذ، أن يتحرك الغشاء إلى أعلى، وتمر منه بعض جزيئات المذيب إلى أسفل كما فى الشكل (٦ ـ ٤):



(شكل ٦ـ٤)

ويمكن القول أن الضغط الأسموزى ينشأ من عدم تساوى عدد الجزيئات الخاصة بالمذيب التى يمكن أن تمر فى الاتجاهين خلال الغشاء، ففى المذيب النقى تتساوى أعداد الجزيئات التى تمر فى الغشاء، أما فى حالة المحلول فإن جزيئات المذاب التى توجد أمام سطح الغشاء تقلل من عدد الجزيئات التى تمر إلى طبقة المذيب، وبذلك يمر المذيب النقى فى اتجاه المحلول بنسبة أكبر وينشأ عن ذلك الضغط الأسموزى.

ويمكن تعيين الضغط الأسموزى من القانون الثالث سابق الذكر، الذى ينص على أن المحاليل ذات التركيز الجزيئى المتماثل لها نفس الضغط الأسموزى عند ثبوت درجة الحرارة. ويمكن بيان ذلك بالمثال التالى:

مثال (١):

إذا كان لدينا محلول من الجلوكوز تركـيزه ٣٪، وكانت درجة حرارة المحلول ١٥° سلزيوس، والوزن الجزيئى للجلوكوز ١٨٠ . احسب الضغط الأسموزى لهذا المحلول.

الحل: نظرا لأن الوزن الجزيئى للجلوكوز وهو ١٨٠، عندما يذاب فى ٢٢,٤ لتر من الماء يكون ضغطه الأسموزى عند درجة الصفر مساويا الضغط الجوى (١ جو).

حيث إن ١٨٠جم جلوكوز عند ٢٧٣° مطلقة فى ٢٢,٤ لتر ضغطه الأسموزى ١جو

∴ ٣ جم جلوكوز عند ٢٧٣° مطلقة فى ٠,١ لتر ضغطه الأسموزى

$$= \frac{٢٢,٤ \times ٣}{٠,١ \times ١٨٠}$$

وعند درجة حرارة ٢٧٣ + ١٥ = ٢٨٨ يصبح ضغطه البخارى

$$= \frac{٢٨٨ \times ٢٢,٤ \times ٣}{٢٧٣ \times ٠,١ \times ١٨٠} = ٣,٩ \text{ جو}$$

ويمكن حل هذا المثال مباشرة من القانون

$$PV = n\,RT$$

حيث

$$P = \frac{n\,RT}{V}$$

$$\therefore\ P = \frac{٣}{١٨٠} \times \frac{٢٨٨ \times ٠,٠٨٢}{٠,١} = ٣,٩ \text{ جو}$$

تعيين الوزن الجزيئى للمذاب بتعيين الانخفاض فى الضغط البخارى للمحلول:

سبق أن بـينا عند الكتابة عن المحلول المثـالى أن هناك علاقـة بين تركيـز المحلول وضغطه البخارى يعبر عنها بقانون راؤلت كما فى العلاقة التالية:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = X_2$$

وفى حالة المحـاليل المخففـة يمكن إهمال n_2 بالنسبة إلى n_1، وبهذا تصبح هذه العلاقة كما يلى:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1}$$

وإذا أذبنا W_2 جرام من مذاب ما، وزنه الجزيئى M_2، فى W_1 جرام من مذيب وزنه الجزيئى M_1 فإن

عدد الجرامات الجزيئية من المذاب $n_2 = \frac{W_2}{M_2}$

وعدد الجرامات الجزيئية من المذيب $n_1 = \frac{W_1}{M_1}$

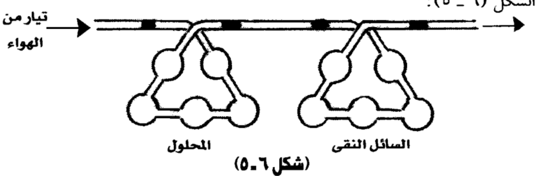
وتصبح العلاقة السابقة $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1} = \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1}$

ويتضح من هذه العلاقة أنه عند استخدام أوزان معلومة من كل من المذاب والمذيب، يمكن تعيين الوزن الجزيئى للمذاب بقياس الضغط البخارى للمحلول.

قياس الضغط البخارى للمحلول:

سبق أن بينا إحدى طرق قياس الضغط البخارى للسائل باستخدام أنبوبتى بارومتر، بوضع السائل فى إحداهما، ثم يقاس الفرق فى ارتفاع الزئبق فى كل منهما.

ويمكن استخدام طريقة أوستوالد Ostwald لقياس الضغط البخارى، ويتكون الجهاز المستخدم فى هذه الطريقة من مجموعة من الأنابيب ذات الانتفاخات كما فى الشكل (٦ ـ ٥):



(شكل ٦ـ٥)

ويوضع فى الأنبوبة الأولى المحلول، على حين يوضع السائل النقى فى الأنبوبة الثانية، ثم يمرر تيار بطىء جدا من الهواء الجاف فى المحلول ثم فى السائل النقى. وعندما يمر الهواء فى مجموعة المحلول، يتشبع ببخار المذيب عند ضغطه البخارى P. وعند مرور الهواء فى مجموعة السائل النقى فإنه يتشبع بالضغط البخارى للسائل النقى P_0، وهكذا فإن نقص الوزن فى المجموعة الأولى يتناسب مع P، ونقص الوزن فى المجموعة الثانية يتناسب مع $P_0 - P$.

فإذا كانت W هى نقص الوزن فى مجموعة المحلول، وW_1 هى النقص فى وزن مجموعة السائل النقى فإن:

$$\frac{W_1}{W} = \frac{P_0 - P}{P_0}$$

وحيث إن P تساوى Po تقريبا.

$$\therefore \quad \frac{W_1}{W} = \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

مثال (٢):

عند إمرار تيار من الهواء فى مجموعة من الأنابيب تحتوى على ١٠٪ من محلول مادة ما فى الماء، ثم أمر تيار الهواء فى مجموعة أخرى بها ماء نقى، كان النقص فى وزن أنابيب المجموعة الأولى ١,٠٣٠٠ جرام وكان النقص فى وزن أنابيب المجموعة الثانية ٠,٠٢١٠ جرام. احسب الوزن الجزيئى للمادة.

الحل: من المعادلة

$$\frac{W_1}{W} = \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$\therefore$ W_1 = ١,٠٣ جرام

W = ٠,٠٢١ جرام

$$\therefore \quad \frac{١,٠٣}{٠,٠٢١} = \frac{M / ١٠ + ١٨ / ١٠٠}{M / ١٠} = ٤٩,٠٥$$

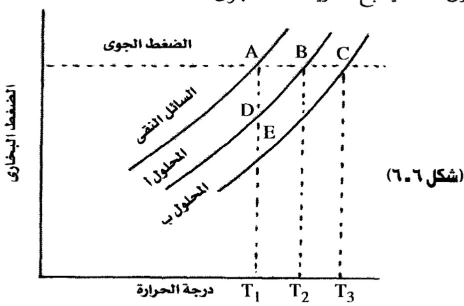
$$٤٨,٠٥ = M \left(\frac{٥,٥٥}{١٠} \right)$$

$$\therefore \quad M = \frac{٤٨٠,٥}{٥,٥٥} = ٨٦,٦ \text{ جم}$$

ارتفاع درجات غليان المحاليل:

يغلى السائل عند وصول ضغطه البخارى إلى الضغط الجوى، ونظرا لأن الضغط البخارى لمحلول مادة فى سائل يقل عن الضغط البخارى للسائل النقى، فإنه من المتوقع أن ترتفع درجات غليان المحاليل التى تتكون بإذابة مذاب غير متطاير فى مذيب ما.

وتبين المنحنيات التالية فى شكل (٦ ـ ٦) التغير فى الضغط البخارى للسائل النقى والمحاليل بتغير درجة الحرارة، ويلاحظ أن السائل النقى يغلى عند T_1؛ لأن ضغطه البخارى عندها يصبح مساويا للضغط الجوى.



(شكل ٦ـ٦)

أما بالنسبة للمحلول أ، فإنه يجب رفع درجة الحرارة إلى T_2 حتى يصبح ضغطه البخارى مساويا للضغط الجوى، ويحدث ذلك أيضا بالنسبة للمحلول ب، فهو لا يغلى إلا عند درجة حرارة أعلى هى T_3.

ونظرا لأن الفرق فى الضغط البخارى بالنسبة للمحاليل المخففة لا يكون كبيرا، فإنه يمكن اعتبار المنحنيات السابقة، وكأنها خطوط متوازية. وبذلك يصبح

$$\frac{AD}{AE} = \frac{AB}{AC}$$

وهو يعنى أن الارتفاع فى درجة الغليان يتناسب مع الضغط البخارى للمحلول.

وعند العودة إلى قانون راؤلت نجد أن $Po - P$ تمثل الانخفاض فى الضغط البخارى، وهو يتناسب مع الارتفاع فى درجة الحرارة Δt.

أى أن $\quad P_0 - P \propto \Delta t$

أو $\quad P_0 - P \propto k_1 \Delta t$

وحيث إن Po وهى الضغط البخارى للسائل النقى ثابت

$\therefore \quad P_0 = k_2$

وبالتعويض فى معادلة راؤلت

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

يمكن كتابتها على الوجه التالى:

$$\frac{k_1 \Delta t}{k_2} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{W_2 / M_2}{W_1 / M_1 + W_2 / M_2}$$

حيث W_2 وزن المذاب ، M_2 وزنه الجزيئى،

W_1 وزن المذيب ، M_1 وزنه الجزيئى

وعند استخدام محاليل مخففة جدا يصبح

$$\Delta t = \frac{k_2}{k_1} \times \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1}$$

أو

$$\Delta t = K \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1}{M_2}$$

حيث

$$K = \frac{k_2}{k_1} \times M_2$$

ويبدو من هذه العلاقة الأخيرة أن الارتفاع فى درجة الغليان يتناسب طرديا مع تركيز المذاب $\frac{W_2}{W_1}$، ويتناسب تناسبا عكسيا مع الوزن الجزيئى للمذاب.

وعندما يصل وزن المذاب W_2 إلى وزنه الجزيئى M_2، واستخدام ١٠٠ جرام من المذيب (W_1).

فإن

$$\Delta t = \frac{K}{100} = \text{ثابت}$$

وتعرف هذه القيمة باسم الارتفاع الجزيئى لدرجة الغليان أو ثابت غليان المذيب.

ومن الطبيعى أنه لا يمكن إذابة الوزن الجزيئى لمادة ما فى ١٠٠ جرام من المذيب، وحتى لو أمكن ذلك فإن ارتفاع درجة غليان مثل هذا المحلول المركز لن يكون مطابقا لثابت درجة الغليان؛ لأن قانون راؤلت ليس صحيحا بالنسبة للمحاليل المركزة.

يمثل الجدول التالى ثابت درجة الغليان لبعض المذيبات:

المذيب	ثابت درجة الغليان	المذيب	ثابت درجة الغليان
الماء	٥,١٢	الكحول الإثيلى	١٢,٢
الكحول الإثيلى	٨	الأسيتون	١٧
البنزين	٢٥,٣	الكلوروفورم	٣٦,٣

ونظرا لأن   ثابت = $\frac{K}{100}$

فإذا فرضنا أن الثابت هو K

∴ $\frac{K}{100} = K$

أو $K = 100\ K$

∴ $\Delta t = 100\ K \frac{W_2}{W_1\ M_1}$

أو $M_2 = \frac{100\ KW_2}{W_1 . \Delta t}$

وتستخدم هذه المعادلة الأخيرة فى تعيين الوزن الجزيئى للمذاب بعد تعيين الارتفاع فى درجة الغليان لمحلول معلوم التركيز.

مثال (٣):

عند إذابة ٠,٥٩٢ جرام من مادة ما فى ١٤,٨ جـرام من الماء كانت درجة غليان المحلول ١٠٠,٣٦°. احسب الوزن الجزيئى للمادة المذابة إذا كان ثابت درجة الغليان لمائة جرام من الماء هو ٥,٢ .

الحل: بتطبيق المعادلة

$$M_2 = \frac{100\ KW_2}{W_1 . \Delta t}$$

∴ الوزن الجزيئى للمادة M_2 = $\frac{٠,٥٩٢ \times ٥,٢ \times ١٠٠}{٠,٣٦ \times ١٤,٨}$ = ٥٧,٧

تعيين الارتفاع فى درجة الغليان:

يوضع المذيب النقى فى القارورة الخارجية، وبوضع قليل منه أيضا فى الأنبوبة الداخلية الموضحة بالشكل (٦-٧).

(شكل ٦-٧)

عند رفع درجة حرارة المذيب فى القارورة الخارجية إلى درجة الغليان، تمر أبخرة المذيب فى جزء المذيب الموجود بالأنبوبة الداخلية، والذى يغلى هو الآخر بعد قليل، وتعين درجة الغليان بواسطة الترمومتر.

يوقف التسخين بعد ذلك، ثم يضاف وزن معلوم من المادة المراد تعيين وزنها الجزيئى، إلى السائل فى الأنبوبة الداخلية، ثم تجرى عملية التسخين كما سبق، وتعين درجة الغليان الجديدة للمحلول.

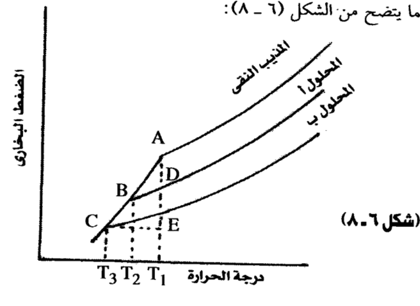
يرفع الترمومتر من الأنبوبة الداخلية، ويقرأ حجم ما بها من المحلول (الأنبوبة مدرجة ومعايرة)، وبمعرفة كثافة المحلول أو كثافة المذيب عند درجة الغليان يمكن تعيين الوزن الجزيئى للمذاب.

الترمومتر المستخدم يعرف باسم ترمومتر بكمان وسيأتى ذكره عند الكتابة عن الانخفاض فى درجة تجمد المحاليل.

درجات تجمد المحاليل:

عند تجمد مذيب إلى مادة جامدة، يكون الضغط البخارى لكل من السائل والصلب فى حالة اتزان ومتساويين فى المقدار.

ويتناسب الانخفاض فى درجة تجمد محلول من مادة غير متطايرة، مع تركيز المذاب كما يتضح من الشكل (٦ - ٨):



(شكل ٦-٨)

وتمثل النقط A، B، C نقط التجمد للمذيب النقى، وللمحلول أ وللمحلول ب على الترتيب. وكـما فى حالة منحنى الضغط البـخارى ودرجات الغليان، يمكن اعـتبار هذه المنحنيات على أنها خطوط متوازية عند استخدام محاليل مخففة، وعلى ذلك فإن:

$$\frac{AD}{AE} = \frac{AB}{AC} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_3}$$

وهذا يعنى أن الانخفاض فى الضغط البـخارى يتناسب مع الانخفاض فى درجة التجمـد، كذلك فإن الانخفـاض فى درجة التجمد يتناسب مع تـركيز المحلول. وعلى ذلك فإن إذابة واحد جرام جـزىء من أية مادة فى وزن ثابت من المذيب يؤدى إلى نفس الانخفاض فى درجة تجمد المحلول، أى يؤدى إلى قيمة ثابتة.

وعند استـخدام ١٠٠ جرام من المذيب يطلق على هذه القـيمة الثـانية اسم ثابت الانخفاض الجزيئى فى نقطة التجمد، ويمثل الجدول التالى قيم هذا الثابت بالنسبة لبعض المذيبات.

المذيب	ثابت درجة التجمد	المذيب	ثابت درجة التجمد
الماء	- ١٨,٦	البنزين	- ٥١,٠
حمض الخليك	- ٣٩,٠	النترو بنزين	- ٦٩,٠

وتستخدم فى هذه الحالة أيضا المعادلة:

$$M_2 = \frac{100\ KW_2}{W_1 \cdot \Delta t}$$

ويمكن استخدامها فى تعيين الوزن الجزيئى للمذاب كما فى المثال التالى:

مثال (٤):

عند إذابة ٠,١٠٠٥ جـرام من مادة مـا فى ٨,٨٣٤٥ جرام من البنزين، حـيث انخفاض فى درجة تجمـده يساوى ٠,٤٤٥°. احسب الوزن الجزيئى للمادة إذا علمت أن ثابت الانخفاض الجزيئى للبنزين هو ٥١,٠ .

الحل: بتطبيق المعادلة السابقة

وزن المادة الجزيئى M_2 = $\frac{١٠٠ \times ٥١ \times ٠,١٠٠٥}{٨,٨٣٤٥ \times ٠,٤٤٥}$ = ١٣٠

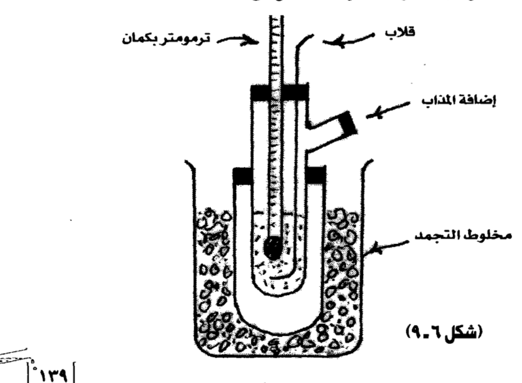
تعيين الانخفاض فى درجة التجمد:

كـان العالم «بكمـان» "Beckmann" هو أول من اسـتـحدث طريـقة لتـعـيين الانخفاض فى درجة تجمد المحاليل، واستخـدم لهذا الغرض ترمومترا خاصا عرف باسم ترمومتر بكمان، وهو يصلح لقياس فروق صغيرة فى درجة الحرارة.

ويتكون الترمومتـر من أنبوبة طويلة بها مستودعان لـلزئبق، أحدهما فى أسفله، والآخر فى أعـلاه على هيئة أنبـوبة ملتوية، والغرض من ذلك هو السـماح للترمومـتر بقياس فروق درجات الحرارة عند أى مدى من درجـات الحرارة. وتقسم ساق الترمومتر إلى $\frac{١}{١٠٠}$ من الدرجة وأحـيانا أقل من ذلك، وعلى هـذا فإن هذا الترمـومتـر لا يقيس درجات الحرارة الفعلية للمحاليل، ولكنه يقيس الفروق بينها فقط.

ويتكون الجهـاز المستخـدم شكل (٦ ـ ٩) من أنبوبة متـوسطة القطر، لها فتـحة جانبية ويوضع بها المذيب ويغمر فيه الترمومتر. ويحيط بهذه الأنبوبة أنبوبة أخرى أوسع منها تعمل كـقميص من الهواء، حول الأنبـوبة الداخلية، والغرض منها منع التـغيرات السريعة فى درجة الحرارة. ويحيط بهذه الأنبوبة الخارجية مخلوط التجمد.

ويتم أولا وزن كمـية من المذيب، ثم توضع فى الأنبوبة الداخليـة وتقلب بقلاب خاص؛ حتى يتجمد وتسجل قراءة الترمومـتر. تضاف بعد ذلك كمية معلومة الوزن من المذاب ويقلب المحلول حتى تمام الذوبان، ثم تقاس درجة التجمد الجديدة بقراءة ترمومتر بكمان. والفرق بين القراءتين هو الانخفاض فى درجة التجمد.



(شكل ٦ـ٩)

التغير الشاذ فى درجات الغليان ودرجات التجمد:

تبين من التجارب أن محاليل الأحماض والقواعد وأملاحها لها قيم ارتفاع فى درجات غليان محاليلها، أو قيم الانخفاض فى درجات تجمد محاليلها أكبر بكثير من المركبات العضوية التى تقاس قيمها السابقة عند نفس التركيز.

ويبدو ذلك بوضوح عند مقارنة درجة انخفاض تجمد ١٠٠ جرام من الماء بالنسبة لواحد جرام جزىء من المادة العضوية، مع غيرها من الأحماض القوية.

المادة	ثابت الانخفاض الجزيئى
الكحول المثيلى	١٨,٦
الكحول الإثيلى	١٨,٦
حمض الهدروكلوريك	٣٩,١
حمض النتريك	٣٥,٨

ويتضح من ذلك أن الانخفاض الجزيئى بالنسبة للحمضين يصل إلى ضعف الانخفاض الجزيئى فى حالة الكحولات على وجه التقريب.

وقد سبق لنا أن بيَّنا أن الضغط الأسموزى يمكن حسابه من المعادلة العامة للغازات:

$$PV = n\,RT$$

ولكن تبين أن هذه المعادلة لا تصلح للتطبيق فى حالة محاليل الأحماض القوية مثل الأحماض السابقة.

وقد أضاف العالم «فانت هوف» "Van't Hoff" معاملا خاصا إلى هذه المعادلة؛ حتى تصلح للتطبيق على محاليل الإلكتروليتات، وعرف باسم معامل فانت هوف "i" ، وبذلك تصبح المعادلة:

$$\Pi V = i\,n\,RT$$

حيث $i = \frac{\text{الضغط الأسموزى الشاذ}}{\text{الضغط الأسموزى المعتاد}}$

قد وجد أن معامل فانت هوف يساوى أيضا النسبة بين الانخفاض الشاذ فى درجة التجمد وبين الانخفاض العادى لها، وكذلك النسبة بين الارتفاع الشاذ فى درجة الغليان والارتفاع العادى لها.

ومن الواضح أن قيمة "i" فى الحالة المثالية تساوى الوحدة، وعندما تختلف عن ذلك تكون نتيجة لبعض القيم الشاذة السابقة.

وعند مقارنة هذه المعادلة بالمعادلة العامة للغازات، نجد أن هناك تشابها واضحا:

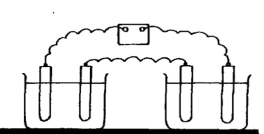
$$\Pi V = i\, n\, RT \quad ، \quad PV = n\, RT$$

ويعنى هذا أن المعامل "i" له علاقة بعدد الجرامات الجزيئية فى المحلول، كما سنرى عند دراسة نظرية أرهينيوس والكيمياء الكهربائية.



الباب السابع

الكيمياء الحرارية



Thermochemistry

يختص هذا الفرع من فروع الكيمياء بدراسة كميات الحرارة المصاحبة لحدوث التفاعلات الكيميائية، والتى قد تمتص أو تنطلق فى أثناء التفاعل.

والتفاعلات الكيميائية نوعان، فهى إما تفاعلات طاردة للحرارة "Exothermic"، وإما تفاعلات ماصة للحرارة "Endothermic". وإذا اعتبرنا أن حساب كمية الحرارة المصاحبة للتفاعل يتم بحساب الفرق بين حاصل جمع طاقة المواد الناتجة من التفاعل، وبين حاصل جمع طاقة المواد الداخلة فى التفاعل، فإن التفاعلات التى تكون طاقة المواد الناتجة منها أقل من طاقة المواد الداخلة فيها، تكون من النوع الطارد للحرارة.

أما إذا كانت طاقة المواد الناتجة فى التفاعل أعلى من طاقة المواد الداخلة فيه، فإن التفاعل يكون من النوع الماص للحرارة لتعويض الفرق بين المواد الناتجة والمواد المتفاعلة.

وإذا رمزنا لحرارة التفاعل بالرمز ΔH، فإنها تكون سالبة الإشارة $(-\Delta H)$ فى حالة التفاعلات الطاردة للحرارة، وموجبة الإشارة $(+\Delta H)$ فى حالة التفاعلات الماصة للحرارة.

ويعبر دائما عن كمية الحرارة بالجول "Joule" أو بالسعر "Calorie"، أو بمضاعفات كل منهما، وقد يعبر عنها بالكيلو جول، أو بالكيلو سعر. ولتحديد اتجاه الحرارة المصاحبة لأى تفاعل كيميائى فإنه يلزم كتابة ما يسمى بمعادلات الكيمياء الحرارية، ويمكن توضيح ذلك بمعادلة احتراق الميثان، فعند احتراق جرام جزىء واحد (مول) من غاز الميثان احتراقا كاملا ينطلق فى هذا التفاعل ٢١٢,٨ كيلو سعر حرارى، وتوضح ذلك المعادلة التالية:

$$CH_4 (g) + 2 O_2 (g) \longrightarrow CO_2 (g) + 2 H_2O (l) \quad \Delta H = - 890.4 KJ$$

والحرارة المنطلقة فى هذا التفاعل ΔH = - ٨٩٠,٤ كيلو چول، أى أن التفاعل طارد للحرارة.

وإذا أخذنا مثالا آخر مثل احتراق غاز الهدروچين فى جو من الأكسچين ليعطى مرة ماء فى صورته السائلة، ومرة أخرى يعطى ماء فى صورته البخارية وذلك طبقا للمعادلة التالية:

$$H_2 (g) + \quad O_2 (g) \longrightarrow H_2O (l) \quad \Delta H = - 286 KJ$$

$$H_2 (g) + \quad O_2 (g) \longrightarrow H_2O (g) \quad \Delta H = - 242 KJ$$

نلاحظ أن هناك فرقا فى كمية الحرارة المنطلقة فى الحالتين قيمتها ٤٤ كيلو چول، ونلاحظ أن الحرارة المنطلقة فى التفاعل الثانى الذى يتكون فيه بخار الماء، تقل عن الحرارة المنطلقة فى التفاعل الأول الذى يتكون فيه الماء فى حالته السائلة. ويعنى هذا أن الفارق فى الحرارة بين التفاعلين وقدره ٤٤ كيلو چول هى كمية الحرارة التى تلزم لتحويل واحد جرام جزىء من الماء فى حالته السائلة إلى حالته البخارية.

$$H_2O (l) \longrightarrow H_2O (g) \quad \Delta H = 44 KJ$$

ويلاحظ أنه فى كل المعادلات الخاصة بالكيمياء الحرارية، توضح حالة كل من المواد الداخلة فى التفاعل والناتجة منه بحروف صغيرة بين قوسين، حيث تعبر (g) عن الغاز، و(l) عن السائل، و(s) عن المادة الصلبة.

وعندما يكون التفاعل الكيميائى طاردا للحرارة، فإن التفاعل العكسى لنفس هذا التفاعل يكون تفاعلا ماصا للحرارة، ويمتص نفس كمية الحرارة المنطلقة فى تفاعله الطردى. ويمكن توضيح ذلك بتفاعل تفكك يوديد الهدروچين، وتفاعل تكوينه من عناصره كما يلى:

$$H_2 (g) + \frac{1}{2} I_2 (s) \longrightarrow HI (g) \quad \Delta H = + 26.0 KJ$$

$$HI (g) \longrightarrow H_2 (g) + \quad I_2 (s) \quad \Delta H = - 26.0 KJ$$

ويمكن تلخيص ما اصطلح عليه عند كتابة معادلات الكيمياء الحرارية على الوجه التالى:

١ ـ فى التفاعلات الطاردة للحرارة تكون (ΔH) سالبة، وفى التفاعلات الماصة للحرارة تكون (ΔH) موجبة.

٢ ـ تعتبر درجة الحرارة التى تقاس عندها التفاعلات هى ٢٥ْ سلزيوس عند ضغط واحد جو، ما لم ينص على غير ذلك.

٣ ـ توضح حالة كل مادة داخلة فى التفاعل أو ناتجة منه بكتابة الحروف g، l، s بين قوسين بعد كتابة رمز المادة، وهى تصف حالة المادة هل هى غازية، أم سائلة، أم صلبة.

٤ ـ توضح الأرقام المكتوبة قبل رمز كل مادة عدد الجرامات الجزيئية (عدد المولات) المستخدمة منها، وقد تكون هذه الأرقام أرقاما صحيحة أو تكون كسورا عشرية، وفى حالة ضربها فى أى معامل، يجب ضرب قيمة الحرارة الممتصة أو المنطلقة فى التفاعل فى نفس هذا المعامل.

٥ ـ عند كتابة معادلة التفاعل بصورة عكسية، فإن إشارة كمية الحرارة ΔH تتغير ولا تتغير قيمتها.

ويمكن تطبيق الأسلوب المستخدم فى الحسابات الكمية "Stoichiometry"، فى الكيمياء الحرارية، ويتضح ذلك من المثال التالى:

مثال (١):

إذا كانت معادلة الكيمياء الحرارية بين الألومنيوم وأكسيد الحديد هى:

$$2\,Al\,(s) + Fe_2\,O_3\,(s) \longrightarrow 2\,Fe\,(s) + Al_2\,O_3\,(g) \qquad \Delta H = -\,848\ KJ$$

احسب كمية الحرارة المنطلقة عند تفاعل ٣٦ جراما من الألومنيوم مع كمية وفيرة من أكسيد الحديد.

الحل: يتضح من معادلة الكيمياء الحرارية السابقة أن تفاعل ٢ جرام جزىء من الألومنيوم مع أكسيد الحديد يؤدى إلى إطلاق ٨٤٨ كيلو چول.

وحيث إن الوزن الذرى للألومنيوم هو ٢٧

∴ ٥٤ جراما من الألومنيوم تطلق ٨٤٨ كيلو چول.

وعلى ذلك فإن ٣٦ جراما من الألومنيوم تطلق كمية الحرارة التالية:

$$\Delta H = \frac{٨٤٨ \times ٣٦}{٥٤} = -\ ٥٦٥$$ كيلو چول.

تعيين كمية الحرارة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية:

إن قياس كميـة الحرارة المصاحبة لأى تفاعل كيمـيائى يتطلب التعرف على بعض التعـريفات المستـخدمة فى هذه القـياسات والحـسابات، مثل الحـرارة النوعية، والسـعة الحرارية، والمسعر، والسعر، والچول، ودرجة الحرارة.

الحرارة النوعية ($\bar{C}$) Specific Heat:

هى كمـية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام من المادة درجـة حرارة واحدة مئوية (سلزيوس).

السعة الحرارية (C) Heat Capacity:

هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حـرارة كتلة من مادة ما درجة حرارة واحدة مئـوية، ووحداتهـا هى إما سـعر لكل درجـة، وإما چول لكل درجـة حرارة J / C°. ويتضح من هذا التعـريف أن هناك صلة أو علاقة بين السعة الحرارية، والحـرارة النوعية كما يلى:

السعة الحرارية = الحرارة النوعية × الكتلة

$$C = \bar{C} \times m$$

السعر الحرارى (Cal) Calorie:

هو كمـية الحرارة اللازمـة لرفع درجة حـرارة واحد جرام من الماء درجـة حرارة واحدة مئوية ما بين ١٤,٥° إلى ١٥,٥م.

ويمكن إيجاد علاقة بين السعر الحرارى (Cal)، والچول (J)، بالعلاقة الرياضية التالية:

$$1 \text{ Cal} = 4.184 \text{ J}$$

ويمكن حساب كميـة الحرارة الممتصة (q) عند ارتفاع درجة حـرارة كتلة من مادة ما، بين درجة حرارة ابتدائية t_1، ودرجة حرارة نهائية t_2، وذلك باستخدام معادلة السعة الحرارية السابقة باعتبار أن:

كمية الحرارة الممتصةq = السعة الحراريةC × الارتفاع فى درجة الحرارة $(t_2 - t_1)$.

أى أن $q = \bar{C} \times m \times (t_2 - t_1)$.

وهذه المعادلة الأخيرة هى الأساس الذى بنيت عليه فكرة قياس كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعلات الكيميائية، وذلك باستخدام جهاز خاص يعرف باسم المسعر "Calorimeter".

ويتكون المسعر من إناء خارجى معزول عزلا حراريا جيدا لمنع انتقال الحرارة من وإلى الإناء، ويوضع فى هذا الإناء الخارجى كتلة معلومة الوزن من الماء، ويحيط هذا الماء بوعاء داخلى يجرى فيه التفاعل المراد قياس كمية حرارته.

حرارة التفاعل Heat of Reaction ΔH:

هى كمية الحرارة مقدرة بالسعر أو بالجول التى تمتص أو تنطلق عند تفاعل عدد من الجرامات الجزيئية من عدة مواد معا تفاعلا تاما، وذلك كما فى معادلة تفاعل الألومنيوم مع أكسيد الحديد التى سبق ذكرها، وتكون (ΔH -) فى التفاعل الطارد للحرارة، و(ΔH +) فى التفاعل الماص للحرارة.

العوامل المؤثرة على حرارة أى تفاعل

١ ـ **تغير الحجم أو تغير الضغط**، ومعنى ثبات الحجم فى أثناء التفاعل أنه لا يحدث شغل من الجو الخارجى أو ضده، وجرى العرف على أنه إذا حدث التفاعل عند حجم ثابت تسمى حرارة التفاعل (ΔE)، أما إذا حدث عند ضغط ثابت فتسمى حرارة التفاعل (ΔH). وهناك علاقة تربط بين ΔH ، ΔE هى:

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V$$

حيث P تمثل الضغط، وΔV تمثل التغير فى الحجم، وفى حالة الغازات

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

حيث Δn هى التغير فى عدد الجرمات الجزيئية للغازات الداخلة فى التفاعل والناتجة منه، وR هى الثابت العام للغازات، وT هى درجة الحرارة المطلقة.

يمكن أخذ التغير فى الحجم فى الاعتبار فى حالة الغازات فقط؛ لأن التغير فى حجم السوائل والجوامد لا يذكر ويمكن إهماله.

٢ ـ **الحالة الطبيعية للمواد** المتفاعلة والمواد الناتجة فى التفاعل؛ لأن التغيرات الطبيعية من مادة جامدة إلى سائل، أو من سائل إلى بخار أو عكس ذلك تتطلب إمدادها بالحرارة، أو قد يصحبها انطلاق قدر من الحرارة كما فى حالة الانصهار أو التبخير أو الذوبان.

ويتضح ذلك بجلاء من المعادلة الخاصة باتحاد الهدروچين بالأكسچين، وكلاهما فى الحالة الغازية، والتى سبق ذكرها فى مقدمة هذا الباب، والتى يتكون منهما إما ماء فى الحالة الغازية، حيث ΔH فى الحالة الأولى أعلى فى قيمتها منها فى الحالة الثانية؛ لأنها تتضمن الحرارة الكامنة لتكثيف البخار إلى سائل.

ويمكن توضيح تأثير الحالة الطبيعية للمواد الداخلة فى التفاعل على حرارة التفاعل بمثال آخر يمثل اتحاد الكربون وهو فى صورة الماس بالأكسچين، أو اتحاده وهو فى صورة الفحم (كربون غير متبلور) لتكوين غاز ثانى أكسيد الكربون.

$$C\ (diamond) + O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) \quad \Delta H = -352.9\ KJ$$

$$C\ (amorphous) + O_2\ (g) \longrightarrow CO_2\ (g) \quad \Delta H = -408.8\ KJ$$

وهذا الفرق فى حرارة التفاعل فى الحالتين يعبر عن كمية الحرارة التى تلزم لتحويل واحد جرام جزىء من الكربون من الحالة الماسية المتبلورة، إلى الحالة غير البلورية.

٣ - **تأثير حرارة الذوبان على حرارة التفاعل،** فقد تحدث تغيرات حرارية عند إذابة مذاب فى مذيب ما، وعندما يحدث التفاعل بين المواد فى المحاليل، فإنه يجب أخذ هذا العامل فى الاعتبار.

وحرارة الذوبان هى كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة عند ذوبان واحد جرام جزىء من المذاب فى كمية وفيرة من المذيب (الماء) بحيث لا يحدث أى تغير فى حرارة المحلول عند تخفيفه. ومثال ذلك أن حرارة ذوبان كلوريد البوتاسيوم هى ١٨,٣٥ كيلو چول لكل مول، وحرارة ذوبان كبريتات المغنسيوم هى - ٨٥,٦ كيلو چول لكل مول.

ومن الواضح أن حرارة ذوبان كلوريد البوتاسيوم موجبة، أى أنه يذوب فى الماء مع امتصاص حرارة، على حين أن حرارة ذوبان كبريتات المغنسيوم سالبة، أى أنها تذوب فى الماء مع إطلاق حرارة.

ويمكن ملاحظة ذلك عمليا، فإن ذوبان كلوريد البوتاسيوم فى الماء يؤدى إلى برودة المحلول التى يمكن الشعور بها، بينما يكون الشعور بارتفاع درجة حرارة المحلول عند ذوبان كبريتات المغنسيوم فى الماء.

٤ - **درجة الحرارة،** والمقصود هنا هو درجة الحرارة التى يتم عندها إجراء التفاعل، حيث وجد أن حرارة التفاعل تعتمد على درجة الحرارة السائدة، وقد اصطلح على أنه عند عدم ذكر درجة الحرارة السائدة، فإن هذا يعنى أنه تم إجراء التفاعل عند درجة حرارة الغرفة.

الأنواع المختلفة لحرارة التفاعل:

تعتبر حرارة التفاعل ΔH كلمة عامة لا تحدد نوع التفاعل الذى يحدث بين المواد، ونظرا لتعدد أنواع التفاعلات، فإنه يمكن تحديد نوع حرارة التفاعل تبعا لنوع كل تفاعل، ومثال ذلك:

حرارة الذوبان:

وسبق ذكرها ويعبر عنها بالرمز ΔH_S.

حرارة التكوين Heat of Formation (ΔH_f):

وهى كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة عند تكوين واحد جرام جزىء من المركب من عناصره الأولية، ويعبر عنها بالرمز ΔH_f.

ومثال ذلك حرارة تكوين ثانى أكسيد النتروچين NO_2 (g) هى الحرارة الممتصة عند تكوين واحد جرام جزىء منه من عناصره الأصلية وهى غاز النتروچين N_2 (g)، وغاز الأكسچين O_2 (g)، ويعبر عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$N_2 (g) + O_2 (g) \longrightarrow NO_2 (g) \quad \Delta H_f = + 33.90 \text{ KJ}$$

أما حرارة تكوين كلوريد الفضة، فهى الحرارة التى تنطلق عند تكوين واحد جرام جزىء منه من عناصره الأولية، وهى فلز الفضة Ag (s)، وغاز الكلور Cl_2 (g)، ويعبر عنها بالمعادلة التالية:

$$Ag (s) + 1/2\, Cl_2 (g) \longrightarrow Ag\,Cl (s) \quad \Delta H_f = - 127.02 \text{ KJ}$$

حرارة التعادل Heat of Neutralization (ΔH_n):

وهى كمية الحرارة المنطلقة عند تعادل واحد جرام جزىء من الحمض مع واحد جرام جزىء من القاعدة فى المحاليل المخففة، ويعبر عنها بالرمز ΔH_n.

ويلاحظ أن حرارة تعادل كل الأحماض القوية مع القواعد القوية هى (- ٥٧,٤) كيلو چول لكل مول، وهى لا تعتمد على نوع الحمض أو القاعدة المستخدمة فى عملية التعادل، وقد تم تفسير ذلك على أن التفاعل الحقيقى فى عملية التعادل هو بين أيونات الهدروچين وأيونات الهدروكسيل لتكوين الماء.

$$H^+ aq + OH^- aq \rightleftharpoons H_2O (l) \quad \Delta H_n = - 57.40 \text{ KJ}$$

أما حرارة التعادل بين الأحماض مختلفة القوة وبين القواعد مختلفة القوة فهى تختلف من حالة إلى أخرى.

حرارة الاحتراق Heat of Combustion (ΔH_C):

هى كمية الحرارة الناتجة عند احتراق (تأكسد) واحد جرام جزىء من المادة احتراقا كاملا مثل احتراق المغنسيوم وتحوله كله إلى أكسيد، أو احتراق المادة العضوية وتحولها إلى ثانى أكسيد الكربون والماء.

حرارة تكوين أو كسر الرابطة Bond Energy (ΔH_b):

هى كمية الحرارة المنطلقة عند تكوين الرابطة، أو كمية الحرارة الممتصة عند كسر الرابطة فى واحد جرام جزىء من المركب المراد تعيين حرارة تكوين أو كسر رابطة فيه.

ومثال ذلك أن كمية الحرارة المنطلقة عند تكوين ٢ جرام جزىء من كلوريد الهدروچين HCl أكبر بنحو ١٨٣,٩ كيلو چول من كمية الحرارة الممتصة فى تكسير واحد جرام جزىء من الهدروچين (H - H)، وواحد جرام جزىء من الكلور (Cl - Cl)، وفيما يلى معادلات تكسير كل من الهدروچين والكلور:

$$H_2\,(g) \longrightarrow 2\,H\,(g) \qquad \Delta H = 434.72\ KJ$$

$$Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\,Cl\,(g) \qquad \Delta H = 242.44\ KJ$$

وبجمع هاتين المعادلتين يتضح أن حاصل جمع حرارتى تكسير الرابطة فى كل من الهدروچين والكلور هو ٦٧٧,١٦ كيلو چول.

وعند مقارنة ذلك بحرارة تكوين ٢ جرام جزىء من كلوريد الهدروچين

$$2H\,(g) + 2\,Cl\,(g) \longrightarrow 2\,HCl\,(g) \qquad \Delta H = -\,861.08\ KJ$$

يتضح أن الفرق بين حرارتى التكسير وحرارة التكوين هو

٨٦١,٠٨ - ٦٧٧,١٦ = ١٨٣,٩٢ كيلو چول

طرق حساب حرارة التفاعل:

هناك بعض القواعد الخاصة بحساب حرارة التفاعل يمكن تلخيصها فيما يلى:

أولا: تتناسب حرارة التفاعل ΔH تناسبا طرديا مع كمية المادة الداخلة فى التفاعل أو الناتجة منه. ويمكن توضيح ذلك بتفاعل الألومنيوم مع أكسيد الحديديك.

$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2Fe(s) + Al_2O_3(s) \quad \Delta H = -848\ KJ$$

ويمكن حساب كمية الحرارة المنطلقة عند تفاعل ٧٢ جرام من الألومنيوم مع وفرة من أكسيد الحديديك كما يلى:

بما أن ΔH = - ٨٤٨ كيلو جول لعدد ٢ مول ألومنيوم.

∴ الحرارة المنطلقة عند تفاعل ٧٢ جرام من الألومنيوم هى:

٧٢,٠ جم Al (١ مول Al / ٢٧,٠ جم Al) (- ٨٤٨ كيلوجول / ٢ مول Al) = - ١١٣٠ كيلو جول.

ثانيا: حرارة التفاعل الطردى تساوى حرارة التفاعل العكسى فى قيمتها، ولكنها تخالفها فى الإشارة، ومثال ذلك كل من حرارة تكوين النشادر، وحرارة انحلالها إلى عناصرها.

$$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g) \quad \Delta H = -46\ KJ$$

$$NH_3(g) \longrightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \quad \Delta H = +46\ KJ$$

ثالثا: حرارة التفاعل لمركب ما تساوى حاصل جمع حرارة التكوين للمواد الناتجة مطروحا منه حاصل جمع حرارة التكوين للمواد الداخلة فى التفاعل.

$$\Delta H = \sum \Delta H_f (Products) - \sum \Delta H_f (Reactants)$$

وغالبا ما تستخدم هذه الطريقة لتعيين حرارة التفاعل عند الظروف القياسية، أى فى درجة حرارة ٢٥° وتحت ضغط واحد جو، وفى هذه الحالة يرمز لحرارة التفاعل بالرمز (ΔH°)، ولحرارة التكوين بالرمز (ΔH_f°) دليلا على حسابها تحت هذه الظروف القياسية.

ويوضح الجدول التالى حرارة التكوين (بالكيلو جول لكل مول) تحت الظروف القياسية لكثير من المركبات:

المركب	ΔH_f°	المركب	ΔH_f°
$AgCl$ (s)	- ١٢٧,٠	CF_4 (g)	- ٩١٣,٤
Al_2O_3 (s)	- ١٦٦٩,٨	CH_4 (g)	- ٧٤,٨٥
$BaCO_3$ (s)	- ١٢١٨,٠	C_2H_2 (g)	+ ٢٢٦,٧
BaO (s)	- ٥٨٨,١	C_2H_4 (g)	+ ٥٢,٣٠
$CaCO_3$ (s)	- ١٢٠٦,٩	C_2H_6 (g)	- ٨٤,٦٨
CaO (s)	- ٦٣٥,٥	C_6H_6 (l)	- ١٣٢,٠
$Ca(OH)_2$ (s)	- ٩٨٦,٦	CH_3NH_2 (g)	- ٢٨,٠
Ca_3P_2 (s)	- ٥٠٤,٢	CH_3OH (g)	- ٢٠١,٢
CH_3OH (l)	- ٢٣٨,٦	HNO_3 (l)	- ١٧٣,٢
C_2H_5OH (l)	- ٢٧٧,٦	H_2O (g)	- ٢٤١,٨
CO_2 (g)	- ٣٩٣,٥	H_2O (l)	- ٢٨٥,٩
CS_2 (l)	+ ٨٧,٨٦	H_2S (g)	- ٢٠,٢
Fe_2O_3 (s)	- ٨٢٢,٢	MgO (s)	- ٦٠١,٨
HBr (g)	- ٣٦,٢	NaCl (s)	- ٤١١,٠
HCl (g)	- ٩٢,٣٠	NF_3 (g)	- ١١٣,٠
HCN (g)	+ ١٣٠,٥	NH_3 (g)	- ٤٦,١٩
HF (g)	- ٢٦٩,٠	NH_4NO_3 (s)	- ٣٦٥,١
$HgBr_2$ (s)	- ١٦٩,٠	NO_2 (g)	+ ٣٣,٨
HI (g)	+ ٢٥,٩	CO (g)	- ١١٠,٥

وبناء على ما تقدم تصبح حرارة التفاعل عند الظروف القياسية

$$\Delta H^\circ = \sum \Delta Hf^\circ \text{ (Products)} - \sum \Delta Hf^\circ \text{ (Reactants)}$$

ويمكن توضيح ذلك بالمثال التالى:

مثال (٢):

احسب حرارة التفاعل القياسية ΔH° لتفاعل غاز الكلور مع النشادر طبقا للمعادلة التالية:

$$2\,NH_3\,(g) + 3\,Cl_2\,(g) \longrightarrow N_2\,(g) + 6\,HCl\,(g)$$

إذا علمت أن حرارة التكوين القياسية ΔHf° للنشادر - ٤٦,١٩، وΔHf° لكلوريد الهدروچين - ٩٢,٣ كيلو چول لكل مول، مع ملاحظة أن قيمة ΔHf° لكل العناصر تساوى الصفر، وأن قيم ΔHf° المعطاة هى لواحد جرام جزىء فقط، ويجب ضرب هذه القيمة فى عدد المولات المبينة فى المعادلة الحرارية.

وبتطبيق المعادلة السابقة فإن

ΔH° = حاصل جمع ΔHf° للمواد الناتجة - حاصل جمع ΔHf° للمواد المتفاعلة

= ΔHf° لعدد ٦ مول HCl - ΔHf° لعدد ٢ مول NH_3

= (٦ × - ٩٢,٣) - (٢ × - ٤٦,١٩)

= - ٥٥٣,٨٠ + ٩٢,٣٨

= - ٤٦١,٤٢ كيلو چول

رابعا: تطبيق قانون هيس Hess's Law

ينص قانون هيس على ما يلى:

«عند ثبات الضغط ودرجة الحرارة، فإن حرارة التفاعل لأى تفاعل كيميائى تمثل مقدارا ثابتا، سواء تم هذا التفاعل فى خطوة واحدة، أو فى عدة خطوات»

ويمكن توضيح هذا القانون إذا أخذنا مثالا تكوين ثانى أكسيد الكربون $CO_2\,(g)$ بطريقتين، يتم التفاعل فيهما فى خطوة واحدة باتحاد الكربون مع الأكسچين، أو يتم التفاعل بينهما على خطوتين فيتكون أولا أول أكسيد الكربون $CO\,(g)$، ثم يتحد أول أكسيد الكربون مع مزيد من الأكسچين مكونا ثانى أكسيد الكربون، وفيما يلى المعادلات التى توضح حرارة التفاعل فى كل من الطريقتين:

$$1 - C(graphite) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H = -393.5\ KJ$$

$$2 - a)\ C(graphite) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO(g) \quad \Delta H = -110.5\ KJ$$

$$b)\ CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \quad \Delta H = -283.0\ KJ$$

وبجمع ΔH فى خطوتى المعادلة الثانيـة يتضح أن قيمتهـا معا هى ٣٩٣,٥ كيلو چول، وهى نفس قيمة ΔH فى المعادلة الأولى التى تمت فى خطوة واحدة.

والمثال التالى أكثر تعقيدا لتطبيق قانون هيس:

مثال (٣):

إذا أعطيت المعادلات الكيميائية الحرارية التالية:

$$4 NH_3(g) + 3 O_2(g) \longrightarrow 2 N_2(g) + 6 H_2O(l) \quad \Delta H = -1531\ KJ$$

$$N_2O(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + H_2O(l) \quad \Delta H = -367.4\ KJ$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad \Delta H = -285.9\ KJ$$

احسب قيمة ΔH للتفاعل التالى:

$$2 NH_3(g) + 3 N_2O(g) \longrightarrow 4 N_2(g) + 3 H_2O(l)$$

الحل: باستخدام قواعد الكيمياء الحرارية وقانون هيس نحصل على ما يلى:

$$2 NH_3(g) + \frac{3}{2} O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 3 H_2O(l) \quad \Delta H = -765.5\ KJ$$

$$3 N_2O(g) + 3 H_2(g) \longrightarrow 3 N_2(g) + 3 H_2O(l) \quad \Delta H = -1102.2\ KJ$$

$$3 H_2O(l) \longrightarrow 3 H_2(g) + \frac{3}{2} O_2(g) \quad \Delta H = +857.7\ KJ$$

وبجمع المعادلات الثلاث الأخيرة ينتج:

$$2 NH_3(g) + 3 NO_2(g) \longrightarrow 4 N_2(g) + 3 H_2O \quad \Delta H = -1010.0\ KJ$$

خامسا: باستخدام طاقة الروابط:

يمكن حسـاب حرارة التفـاعل باسـتخدام طاقة الروابط. وقـد سبق أن وضحنـا أن لكل رابطة فى أى مركب من المركـبات طاقـة خاصـة بها، أى كمية حرارة تلزم لتكوينها وكمية حرارة تلزم لتكسيرها، وتعرف هذه الطاقة باسم طاقة تكوين الرابطة وطاقة كسر الرابطة على الترتيب.

ويمكن تعريف طاقة كسر الرابطة بأنها الطاقة اللازمة لكسر الرابطة التى تصل بين ذرتين فى جزىء ثنائى الذرات، ومثـال ذلك أنه يلزم ٤٣٥ كيلو چول لكسر الرابطة بين ذرتى الهدروچين فى جـزىء الهدروچين (H - H)، ويعبـر عنها بـالمعادلة الكيـميـائية الحرارية:

$$H - H\,(g) \longrightarrow 2\,H\,(g) \qquad \Delta H = +\,435\ KJ$$

كذلك يلزم ٤٣١ كـيلو چول لكسر الرابطة بين ذرة الهـدروچين وذرة الكلور فى جزىء كلوريد الهدروچين، ويعبر عن ذلك بالمعادلة الكيميائية الحرارية التالية:.

$$H - Cl\,(g) \longrightarrow H\,(g) + Cl\,(g) \qquad \Delta H = +\,431\ KJ$$

وتعنى إشارة ΔH الموجبة أن التفاعـل يمتص هذا القدر من الطاقة لكسر الرابطة، وعلى العكس من ذلك، فإن تكوين نفس هذه الرابطة تنطلق فيه نفس كمية الحرارة التى امتصت عند كسرهـا مع تغيير إشارة ΔH، وجعلها سالبة دليلا على انطلاق الحرارة فى التفاعل.

ومثال ذلك تكوين الرابطة بين الهدروچين والكلور لإنتاج كلوريد الهدروچين، إذ ينطلق فى هذا التفـاعل كمية حـرارة قدرها ٤٣١ كيلو چول، ويعبـر عن ذلك بالمعادلة التالية:

$$H\,(g) + Cl\,(g) \longrightarrow HCl\,(g) \qquad \Delta H = -\,431\ KJ$$

ويمكن استخـدام طاقة كسر الرابطة فى تـعيين حرارة تفاعل ما، فـإذا أخذنا على سبيل المثال التفاعل بين الهدروچين والكلور لتكوين كلوريد الهدروچين، وهو تفاعل بين الجزيئات طبقا للمعادلة التالية:

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\,HCl\,(g) \qquad \Delta H = -\,184.6\ KJ$$

ويلاحظ أن هذا التفـاعل هنا هى ضعف كميـة حرارة تكوين المركب HCl (g)، نظرا لتكوين ٢ جرام جزىء من كلوريد الهدروچين، أى أن

$$\Delta H = -\,92.3 \times 2 = -\,184.6\ KJ$$

كذلك نلاحظ أن هـذا التـفـاعل قد تضمن كـسر رابطـة (H - H) وكسر رابطة (Cl - Cl)، ثم تكوين رابطتين (H - Cl). وبذلك يمكن حساب حرارة التفاعل من قيم طاقة هذه الروابط السابقة طبقا للمعادلات التالية:

$$H - H\,(g) \longrightarrow 2\,H\,(g) \qquad \Delta H = +\,435\ KJ$$

$$Cl - Cl\,(g) \longrightarrow 2\,Cl\,(g) \qquad \Delta H = +\,243\ KJ$$

$$2\,H\,(g) + 2\,Cl\,(g) \longrightarrow 2\,HCl\,(g) \qquad \Delta H = -\,862\ KJ$$

ويلاحظ أن ΔH للتفاعل الأخير الذى يتكـون فيه ٢ مول من كلوريد الهدروچين تساوى $\Delta H = 2(-431) = -862$ KJ.

وبجمع المعادلات الثلاث السابقة نحصل على

$$H - H (g) + Cl - Cj (g) \longrightarrow 2 HCl (g) \quad \Delta H = -184 \text{ KJ}$$

ويمكن تعميم نفس هذا الأسلوب على المركبـات متعددة الذرات، أى التى تتكون جزيئاتهـا من أكثر من ذرتين مثل جـزيئات الماء H_2O وغيرها. ويوضـح الجدول التالى طاقة كسر بعض الروابط المعتادة.

متوسط طاقة الرابطة (كيلو جول/ مول)

الرابطة	ΔH	المركب	ΔH
Br - Br	١٩٣	H - I	٢٩٧
C - C	٣٤٧	I - I	١٥١
C = C	٦١٩	N - Cl	٢٠١
C ≡ C	٨١٢	N - H	٣٨٩
C - Cl	٣٢٦	N - N	١٥٩
C - F	٤٨٥	N = N	٤١٨
C - H	٤١٤	N ≡ N	٩٤١
C - N	٢٩٣	O - Cl	٢٠٥
C = N	٦١٦	O - F	١٨٤
C ≡ N	٨٧٩	O - H	٤٦٣
C - O	٣٣٥	O - O	١٣٨
C = O	٧٠٧	O = O	٤٩٤
Cl - Cl	٢٤٣	P - Cl	٣٢٦
F - F	١٥٥	P - H	٣١٨
H - Br	٣٦٤	S - Cl	٢٧٦
H - Cl	٤٣١	S - H	٣٣٩
H - F	٥٦٥	S - S	٢١٣
H - H	٤٣٥		

مثال (٤):

احسب قيمة كمية حرارة التفاعل التالى ΔH، باستخدام طاقة الروابط المذكورة فى الجدول السابق.

$$2\,NH_3\,(g) + 3\,Cl_2\,(g) \longrightarrow N_2\,(g) + 6\,HCl\,(g)$$

الحل: يمكننا أن نتصور أن التفاعل يحـدث فى عدة خطوات متتالية، ويلاحظ أنه يتم كسر ٦ روابط (N - H) تمتص فيها الطاقـة، ويتم أيضا كسر ٣ روابط (Cl - Cl)، على حين تتكون فى هذا التفاعل رابطة واحدة ($N \equiv N$)، و٦ روابط (H - Cl)، ويمكن تمثيل ذلك كله بالمعادلات الكيميائية الحرارية التالية:

أ ـ كسر الروابط:

$$2\,H-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-H\,(g) \longrightarrow 2\,N\,(g) + 6\,H\,(g)$$

$$\Delta H = 6\,(+\,389) = +\,2334\ KJ$$

$$3\,Cl-Cl\,(g) \longrightarrow 6\,Cl\,(g)$$

$$\Delta H = 3\,(+\,243) = +\,729\ KJ$$

ب ـ تكوين الروابط:

$$2\,N\,(g) \longrightarrow N \equiv N$$

$$\Delta H = -\,941\ KJ$$

$$6\,H\,(g) + 6\,Cl\,(g) \longrightarrow 6\,HCl\,(g)$$

$$\Delta H = 6\,(-\,431) = -\,2586\ KJ$$

وبجمع كل هذه الخطوات السابقة نجد أن حرارة التفاعل

$$2\,NH_3\,(g) + 3\,Cl_2\,(g) \longrightarrow N_2\,(g) + 6\,HCl\,(g) \qquad \Delta H = -\,464\ KJ$$

ويمكن تلخيص حل هذا المثال بطريقة أكثر سهولة كما يلى:

روابط كسرت	ΔH
٦ مول H - H	٦ (+ ٣٨٩) = ٢٣٣٤ كيلو چول
٣ مول Cl - Cl	٣ (+ ٢٤٣) = ٧٢٩ كيلو چول

روابط تكونت	ΔH
١ مول N ≡ N	١ (- ٩٤١) = - ٩٤١ كيلو چول
٦ مول H - Cl	٣ (- ٤٣١) = - ٢٥٨٦ كيلو چول

∴ ΔH = - ٤٦٤ كيلو چول

وجدير بالذكر أن النتـائج التى يتم الحصول عليها بهذه الطريقـة تعد أقل دقة من النتائج التى تحصل عليها لنفس حرارة التفاعل بإحدى الطرق الأخرى السابقة.

الباب الثامن

أساسيات الديناميكا الحرارية

Principles of Thermodynamics

يعد علم الديناميكا الحرارية أحد فروع العلوم الأساسية الهامة التى لها تطبيقات فى مجالات صناعية وأكاديمية عديدة، وعند تطبيق هذا الفرع فى علم الكيمياء فإننا نطلق عليه فى أغلب الأحيان اسم «الديناميكا الحرارية الكيميائية» "Chemical Thermodynamic" وهو يتناول موضوعا من أهم موضوعات الساعة، وهو موضوع الطاقة "Energy"، وهو يهتم بدراسة التغيرات فى طاقة الأنظمة الفيزيائية أو الكيميائية.

وإذا كان فرع العلم المسمى بالكيناتيكية الكيميائية يهتم بمعدل سرعة التفاعل الكيميائى، وبالمسار الذى يتم به هذا التفاعل، فإن فرع الديناميكا الحرارية يهتم فقط ببداية التفاعل وبنهايته، دون أن ينظر إلى الأسلوب الذى وصل به هذا التفاعل إلى نهايته.

وأهم ما يميز فرع الديناميكا الحرارية أن لديه القدرة على التنبؤ بإمكانية حدوث التفاعل من عدمه، وذلك من خلال بعض العوامل الهامة التى سنستعرضها بالتفصيل فى هذا الباب.

وهناك نوعان من أنواع الديناميكا الحرارية، يطلق على أولهما اسم الديناميكا الحرارية الكلاسيكية، ويطلق على الثانى منهما اسم الديناميكا الحرارية الإحصائية.

الديناميكا الحرارية الكلاسيكية Classical Thermodynamics:

يتم فى هذا الفرع حساب معاملات ديناميكية محددة من خلال الخواص الشاملة للأنظمة "Macroscale".

الديناميكا الحرارية الإحصائية Statistical Thermodynamics:

يختص هذا الفرع بحساب معاملات ديناميكية محددة من خلال خواص الأنظمة على المستوى الجزيئى "Microscale"، وفى جميع الحالات يجب أن تتفق نتائج كل من هذين الفرعين بالنسبة لأى نظام.

وسوف نتناول فى هذا الباب فرع الديناميكا الحرارية الكلاسيكية فقط.

تتلخص الديناميكيا الحرارية فى ثلاثة قوانين أساسية يطلق عليها القانون الأول، والقانون الثانى، والقانون الثالث للديناميكا الحرارية. وهذه القوانين من النوع المسمى بالقوانين العددية أو الظواهرية "Numerical or Phenomenological Laws"، بمعنى أنها ليست قوانين مستنبطة نظريا أو من خلال وضع فروض معينة. ومن الجدير بالذكر أنه منذ الإعلان عن هذه القوانين لم تذكر حالة واحدة - فيزيائية أو كيميائية - تتعارض مع أى من هذه القوانين.

وقبل البدء فى استعراض هذه القوانين تفصيليا نرى أنه من الضرورى تقديم بعض التعريفات والمصطلحات العلمية التى سيرد ذكرها كثيرا فى سياق الحديث عن هذه القوانين أو عند استعراض بعض تطبيقاتها، وفيما يلى نبذة موجزة عن بعض هذه المصطلحات والتعريفات.

النظام System:

يعرف أى نظام ديناميكى حرارى (ثرمو ديناميكى) على أنه أى جزء من العالم يراد وصفه أو دراسته بنفسه، وله حدود خاصة به، أما الجزء المتبقى من العالم حول هذا النظام فيسمى الوسط المحيط "Surroundings".

ومن أمثلة هذه الأنظمة الديناميكية الحرارية: المصباح الكهربائى، ومحرك السيارة، والسيارة نفسها، أو الكرة الأرضية. ويلاحظ أن اختيار النظام والوسط المحيط، يتغير من حالة إلى أخرى وذلك تبعا لاهتمام الباحث أو الدارس للنظام الخاص به.

وتنقسم الأنظمة إلى ثلاثة أنواع هى:

نظام معزول "Isolated System":

وهو النظام الذى لا يتبادل مع الوسط المحيط أى مادة، أو أى نوع من أنواع الطاقة.

نظام مغلق "Closed System":

وهو النظام الذى يمكن أن يتبادل الطاقة مع الوسط المحيط، ولا يتبادل المادة.

نظام مفتوح "Open System":

وهو النظام الذى يمكن أن يتبادل كل من الطاقة والمادة مع الوسط المحيط.

الطور أو الحالة Phase:

كل الظروف التى يمكن أن تصف نظاما ما تسمى مجتمعة بالطور أو الحالة، وعندما تتغير هذه الظروف فإننا نقول أن الحالة قد تغيرت أو حدث تغير فى الحالة "Change of State".

والظروف التى يجب توافرها أو تحديدها للحصول على حالة نظام ما، تسمى بمتغيرات الحالة، وهى فى حالة الأنظمة الكيميائية: الضغط (P)، والحجم (V)، ودرجة الحرارة (T)، وكمية المادة أو المواد (n).

وتسمى المعادلة الرياضية التى تصف العلاقة بين هذه المتغيرات باسم معادلة الحالة "Equation of State"، فإذا فرضنا أن النظام الذى نتحدث عنه كيميائيا عبارة عن غاز مثالى، فإن معادلة الحالة التى تصف هذا النظام هى المعادلة العامة للغازات التى سبق لنا دراستها (انظر باب الحالة الغازية)، وهى:

$$PV = n\,RT$$

حيث (R) هو الثابت العام للغازات.

ويحدث دائما تغير فى الحالة فى العمليات الديناميكية الحرارية، فإذا كان لدينا غاز تصفه عند البداية المتغيرات (P_i)، (V_i)، (T_i)، (n_i)، وحدث تغير فى حالته النهائية، لأصبحت المتغيرات التى تصفه هى (P_f)، (V_f)، (T_f)، (n_f)(*).

وليس من الضرورى أن يحدث تغير فى جميع الظروف والمتغيرات فى أثناء تغير النظام من حالة إلى أخرى، فإذا أخذنا واحد جرام جزىء (مول) من غاز الهليوم، وجعلناه يتمدد عند درجة حرارة ثابتة، فإن حجمه يزداد وضغطه يقل، على حين يبقى كل من عدد المولات (n) ودرجة الحرارة (T) ثابتة. ويعتبر هذا التمدد تغيرا فيزيائيا، وليس تغيرا كيميائيا فى حالة الغاز.

(*) i تعنى Initial = ابتدائى، f تعنى Final = نهائى.

وإذا أخذنا مثال للتغير الكيميائى فى نظام ما مثل تحلل كربونات الكالسيوم عند درجات الحرارة العالية لتكوين أكسيد الكالسيوم وثانى أكسيد الكربون.

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{heat} CaO(s) + CO_2(g)$$

فإننا كى نصف هذا النظام والتغيرات التى تحدث فى حالته تفصيليا، لابد من تحديد عدد مولات كربونات الكالسيوم التى تحللت، وكذلك تحديد درجة الحرارة والضغط التى يحدث عندهما هذا التحلل أو التفكك.

ومن المعروف أنه يحدث دائما فى التفاعلات الكيميائية تكسير لبعض الروابط الكيميائية، وتكوين لبعضها الآخر. وغالبا ما يكون ذلك مصحوبا بتغير فى الطاقة. ومثال ذلك تفكك كربونات الكالسيوم سالف الذكر، فإنه يلزم إمداد التفاعل بطاقة حرارية لإحداث هذا التفاعل.

وفى بعض الأحيان الأخرى تنطلق الحرارة من النظام إلى الوسط المحيط، وهنا يجىء دور الديناميكا الحرارية، حيث تساعد على تفهم الطريقة التى تنساب بها الطاقة فى أى عملية كيميائية.

دوال الحالة State Functions:

يمكن تقسيم متغيرات الحالة إلى قسمين أو مجموعتين. متغيرات مثل الضغط ودرجة الحرارة، وهى تعتمد على حالة النظام فقط، أى أن أى تغير فى أى من هذه المتغيرات يعتمد على الفرق بين الظروف الابتدائية والنهائية للنظام، ولا يعتمد على الطريق أو الأسلوب الذى تم به هذا التغيير. وتسمى مثل هذه المتغيرات التى تعتمد فقط على حالتى النظام الابتدائية والنهائية بدوال الحالة.

أما المجموعة الثانية من المتغيرات فهى تشتمل على المتغيرات التى تعتمد على الطريق أو الأسلوب الذى يتم به التغيير من البداية إلى النهاية، ومن أمثلتها «الشغل» "Work"، وتسمى هذه المجموعة بدوال مسار التفاعل "Path Functions".

الطاقة Energy (E):

الطاقة هى أساس الديناميكا الحرارية، ويمكن أن تنتقل بين الأشياء وتتحول من صورة إلى أخرى، ولكنها تكون دائما ثابتة القيمة.

وقد سبق لنا دراسة التفاعلات الكيميائية من وجهة نظر الكيمياء الحرارية، والتى تم فيها تقسيم التفاعلات الكيميائية إلى صنفين، صنف طارد للحرارة، وصنف ماص للحرارة.

الطاقة والحرارة Energy and Heat:

هناك صور عديدة للطاقة، مثل الطاقة الحركية للجزيئات "Kinetic Energy"، وطاقة الوضع "Potential Energy"، والطاقة الإشعاعية "Radiant Energy"، وواحدة من أهم صورها فى الكيمياء هى الطاقة الحرارية "Termal Energy"، وهى تسمى غالبا باسم كمية الحرارة، ويرمز لها بالرمز (q)، وغالبا ما تقاس بوحدات الجول "Joule" ويرمز له بالرمز (J).

ويعد انتقال الحرارة تغيرا فى الطاقة، وينتج عنه تغير فى درجة الحرارة، ودرجة الحرارة لا تعتبر طاقة، ولكن هناك علاقة بينهما.

ويعتمد التغير فى درجة حرارة نظام ما (ΔT) على ثلاثة عوامل رئيسية هى:

١ ـ **كمية الحرارة** (q) التى انتقلت، ويعنى ذلك أن انتقال كمية حرارة قيمتها ٥٠ جول يتسبب فى زيادة درجة الحرارة (ΔT) ضعف الزيادة الناتجة من انتقال كمية حرارة مقدارها ٢٥ جول.

٢ ـ تعتمد (ΔT) على **كمية المادة**، ويعنى ذلك انتقال ٥٠ جول إلى مول واحد من مادة ما يتسبب فى زيادة درجة الحرارة بمقدار الضعف عن زيادة درجة الحرارة الناتجة من انتقال ٥٠ جول إلى اثنين من الجرامات الجزيئية من نفس المادة.

٣ ـ تعتمد (ΔT) كذلك على **نوع المادة**، بمعنى أن انتقال كمية حرارة قيمتها ٥٠ جول تتسبب فى ارتفاع درجة حرارة مول من الذهب بنسبة أعلى من ارتفاع درجة حرارة مول واحد من الماء.

وبذلك تعتمد (ΔT) على كل من: كمية الحرارة، كمية المادة، ونوع المادة.

الحرارة النوعية المولارية Molar Heat Capcity:

هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد مول من المادة درجة حرارة واحدة مطلقة (1 K).

ويتضح من ذلك أن كمية الحرارة (q) يمكن حسابها من المعادلة الآتية:

$$q = n\, C_p\, \Delta T$$

حيث (n) عدد مولات المادة، (C_p) الحرارة النوعية المولارية، و(ΔT) هو التغير بالزيادة أو بالنقـصان، فى درجـة حـرارة المادة، وتحسب من الفـرق بين درجة الحـرارة الابتدائية (T_i) ودرجة الحرارة النهائية (T_f).

$$\Delta T = T_f - T_i$$

مثال (١):

إذا كان لدينا إناء للطعـام مصنوع من الألومنيوم يزن ٧٤٥ جـرام، ثم سخن هذا الإناء من ٢٥ْ إلى ٢٠٥ْم. احسب كمية الحرارة (q) التى اكتسبها الإناء علما بأن الحرارة النوعية المولارية للألومنيوم (C_p) هى ٢٤,٣٥ چول / مول ـ لكل درجة مطلقة.

الحل: حيث إن الوزن الجزيئى للألومنيـوم هو ٢٧، وحيث إن عدد المولات (n) يعطى من المعادلة التالية:

$$n = \frac{\text{الوزن بالجرامات}}{\text{الوزن الجزيئى بالجرامات}}$$

∴ عدد مولات الألومنيوم = $\frac{٧٤٥}{٢٧,٠}$ = ٢٧,٦

T_i = ٢٥ + ٢٧٣ = ٢٩٨ K

T_f = ٢٠٥ + ٢٧٣ = ٤٧٨ K

∴ ΔT = ٤٧٨ − ٢٩٨ = ١٨٠ْ K

وحيث إن $q = n\, C_p\, \Delta T$

∴ q = ٢٧,٦ × ٢٤,٣٥ × ١٨٠

= ١٢١ × ١٠^٣ چول

= $\frac{١٢١ \times ١٠^{٣}}{١٠^{٣}}$ = ١٢١ كيلو چول (KJ)

الشغل (W) Work والطاقة (E) Energy:

يعرف الشغـل بأنه القوة المضادة للطاقة المسـتخدمة لإزاحـة شىء ما، وإذا كانت القوة (F) اللازمة لإزاحة شىء ما مـسافة قدرها (d)، فإن الشغل (W) يعرف رياضيا كما يلى:

$$W = d\,F$$

وحدة القوة هى نيوتن (N) وهى تساوى:

$$1\ N = 1\ Kg\ m\ s^{-2}$$

حيث (m) تعبر عن المتر، و(s) تعبر عن الثانية.

ونظرا لأن ١ جول هو حاصل ضرب القوة فى المسافة

$$\therefore \quad 1\ Nm = 1\ Kg\ m^2\ s^{-2} = 1\ J$$

وفى مجال الكيمياء، خاصة فى حالة تمدد غاز أو انكماشه، فإنه يعبر عن الشغل فى هذه الحالة على أنه الضغط مضروبا فى الحجم، والشغل فى حالتنا هذه يقع على الوسط المحيط، ولذلك يسمى (W_{surr})، وعلاقته بالضغط الخارجى (P_{ext}) المحيط بالأسطوانة التى بها الغاز يمكن تحديدها كما يلى:

$$W_{surr} = P_{ext} \cdot \Delta V$$

حيث (ΔV) هو التغير فى الحجم سواء بالزيادة أو النقصان تبعا للتمدد أو الانكماش. والشغل المبذول بالنظام هو نفس كمية الشغل السابقة مع تغير الإشارة فقط.

$$W_{sys} = -P_{ext} \cdot \Delta V_{sys}$$

القانون الأول للديناميكا الحرارية:

أوضحنا فيما سبق أنه يمكن للنظام أن يتبادل الطاقة مع الوسط المحيط به بطريقتين، فيمكن انتقال الطاقة من وإلى النظام إما فى صورة حرارة، وإما فى صورة شغل مبذول.

وفى خلال التفاعلات الكيميائية قد يتسبب التغير فى الطاقة الكيميائية فى انتقال حرارة أو بذل شغل، وحيث إن الطاقة ثابتة لكل نظام، فإن التغير فى طاقة هذا النظام سواء على هيئة كمية حرارة أو على هيئة شغل مبذول يجب أن يكون مساويا لطاقة هذا النظام، ويمكن التعبير عن ذلك رياضيا كما يلى:

$$\Delta E_{sys} = q_{sys} + W_{sys}$$

وهذه هى الصورة الرياضية للقانون الأول للديناميكا الحرارية، وهو يدل على أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث، وعندما تختفى طاقة على هيئة صورة من الصور، لابد أن تظهر كمية مساوية من الطاقة على هيئة صورة أخرى.

ويراعى فى المعادلة السابقة أن الطاقة وصورها لها اتجاهات، فعندما تنتقل الحرارة أو الشغل من النظام إلى الوسط المحيط فإن النظام يفقد طاقة، على حين يكتسب الوسط المحيط هذه الطاقة.

وعلى العكس من ذلك، حيث تنتقل الحرارة أو الشغل من الوسط المحيط إلى النظام، فإن النظام يكتسب الطاقة التى فقدها الوسط المحيط، ويمكن تلخيص هذه العلاقة الهامة فى المعادلتين التاليتين:

$$W_{surr} = - W_{sys}$$

$$q_{surr} = - q_{sys}$$

ويترتب على ذلك أنه يمكن إعادة كتابة القانون الأول للديناميكا الحرارية على النحو التالى:

$$\begin{aligned}\Delta E_{surr} &= q_{surr} + W_{surr}\\ &= - q_{sys} + (- W_{sys})\\ &= - (q_{sys} + W_{sys})\\ &= - \Delta E_{sys}\end{aligned}$$

وتعد هذه العلاقة إعادة صياغة للقانون الأول للديناميكا الحرارية الذى يعرف أحيانا باسم «قانون بقاء الطاقة» "Law of Conservation of Energy"، وهى تدل على أن أى تغير يطرأ على طاقة النظام لابد وأن يقابله تغير معاكس فى طاقة الوسط المحيط.

ولتبسيط التعامل مع هذه المعادلات، فقد اصطلح على أنه عندما لا يذكر أى من النظام أو الوسط المحيط فى معادلة القانون الأول للديناميكا الحرارية، فهذا يعنى أننا نتكلم عن النظام. وبذلك تصبح المعادلة $\Delta E = q + W$.

أما إذا رغبنا فى التعبير عن الطاقة فى أى من صورها بالنسبة للوسط المحيط، فلابد من ذكر ذلك فى المعادلة. وتعنى هذه المعادلة أن التغير فى طاقة النظام (ΔE) يساوى كمية الحرارة الممتصة (q) بواسطة النظام مضافا إليها الشغل المبذول على النظام (W).

وتذكر بعض المراجع العلمية أن معادلة القانون الأول للديناميكا الحرارية هى:

$$\Delta E = q + W$$

وهذا يعنى أن التغير فى طاقة النظام (ΔE) يساوى كمية الحـرارة الممتصة بواسطة النظام، مضافا إليها جبريا الشغل المبذول بواسطة النظام.

وبصفة عامة، يجب أن نأخذ فى الاعتبـار مفهوم الإشارات الجبرية، حيث تكون (q) موجبة إذا كانت الحرارة الممتصة بواسطة النظام من الوسط المحيط، على حين تكون سالبة إذا كـانت الحرارة منطلقة من النظام إلى الوسط المحيط. كذلك تكون قـيمة (W) موجبة إذا قام النـظام ببذل شغل على الوسط المحيط، وتكون قيمتهـا سالبة إذا تم عمل شغل على النظام من الوسط المحيط.

وتعتمد قـيمة كل من (q)، (W) على الأسلوب الذى يتم به تغيـير حالة النظام من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية، بينما يكون الفرق أو الجمع بينهما (الجمع الجبرى $(q + W)$) مقدارا ثابتا على الدوام ويساوى (ΔE)، بغض النظر عن الأسلوب أو الطريق الذي تم به هذا التغيير.

المحتوى الحرارى (الإنثالبى) Enthalpy (H):

تحدث أغلب العمليات الكيميائية فى وسط الغلاف الجوى للأرض الذى له ضغط ثابت عند سطح البحـر يصل إلى واحد جو. ومن أمثـلة هذه العمليات عمليـة التخليق الضوئى "Photosynthesis" فى النباتات، والتى يحـول فيها غاز ثانى أكـسيد الكربون والماء إلى كربوهدرات وغيرها من المواد، وكذلك عمليات الأيض فى أجسام الحيوانات، واحتراق الغاز فى الأفران فى مطابخ المنازل، وإذابة السكر أو الملح فى الماء وغيرها.

وجميع هـذه العمليات السابقـة تكون دائما مصحـوبة بتغير فى الطاقـة، ولكنها تحـدث تحت ضغط ثابت وهو الضـغط الجوى المـعتـاد. كذلك فـإن جمـيع العمليـات الكيمـيائية التى تحدث فـى المحاليل المائية تحدث عند ضـغط ثابت وإن كان بعضـا منها يحدث تحت حجم ثابت.

وعندما تحدث العمليات الكيميائية تحت ضغط ثابت، فإن التغير فى الطاقة يصبح

$$\Delta E = q_p + W_p$$

حيث (q_p)، (W_p) هما كـمية الحـرارة والشغل المبذول عنـد ضغط ثابت على الترتيب.

وكما ذكرنا من قبل يمكن حساب الشغل (W_p) من المعادلة:

$$W_p = - P_{ext} . \Delta V_{sys} = - P\Delta V$$

ويجب أن نأخذ فى الاعتبار أنه عند كتابة المتغير (P) أو (ΔV) على هذه الصورة دون تحديد، فإنه يقصد بها حالة النظام كما سبق ذكره.

وبالتعويض بقيمة (W_p) فى المعادلة السابقة

$$\therefore \quad \Delta E = q_p - P\Delta V$$

وتعد (q_p) من الكميات سهلة القياس فى هذه المعادلة، ولذلك فإنه من المفيد أن نحل هذه المعادلة بدلالة (q_p) كما يلى:

$$q_p = \Delta E + P\Delta V$$

ويمكن إعادة تجميع ($P\Delta V$) باستخدام

$$\Delta V = V_f - V_i$$

$$\therefore \quad P\Delta V = P\,(V_f - V_i)$$

$$= PV_f - PV_i = \Delta\,(PV)$$

وبذلك تصبح q_p مساوية للمقدار التالى:

$$q_p = \Delta E + \Delta\,(PV)$$

ونظرا لأنه من الناحية الرياضية

$$\Delta A + \Delta B = \Delta\,(A + B)$$

$$\therefore \quad q_p = \Delta\,(E + PV)$$

ويتضح من هذه المعادلة أن ($E + PV$) لها علاقة مباشرة بكمية الحرارة المقاسة عند ضغط ثابت والتى يطلق عليها اسم «الإنثالبى» Enthalpy (H) وعليه فإن

$$H = E + PV$$

وحيث إن (E) هى دالة حالة، وكذلك كل من (P)، (V)، فإن (H) تعتبر دالة حالة كذلك.

$$\therefore \quad q_p = \Delta H$$

أى أنه عند ثبات الضغط يصبح التغير فى المحتوى الحرارى أو الإنثالبى لتفاعل ما هو:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$$

وهذه هى العلاقة بين (ΔE)، (ΔH)، حيث إن إجراء القياسات فى مسعر حرارى كما سبق ذكره فى باب الكيمياء الحرارية ـ يكون عند حجم ثابت. وتمثل الحرارة المقاسة (ΔE) وبذلك يمكن حساب قيمة ($q_p = \Delta H$) إذا عرفنا قيمة ($q_v = \Delta E$).

وإذا كان التفاعل أو القياس لغاز مثالى، فإن قيمة ($P\Delta V$) يمكن أن تحسب بدلالة درجة الحرارة والتغير فى عدد المولات (Δn) الحادث فى التفاعل طبقا لمعادلة الغازات المثالية:

$$P\Delta V = \Delta n\, RT$$

وبذلك تكون

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n\, RT$$

مثال (٢):

احسب كلا من (ΔE°)، (ΔH°) للتفاعل

$$CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l)$$

علما بأن حرارة تكوين (ΔH_f°) لكل من CH_4، CO_2، H_2O هى – ٧٥، -٣٩٤، -٢٨٦ كيلو چول / مول على الترتيب.

الحل: باستخدام المعادلة التى سبق ذكرها فى باب الكيمياء الحرارية:

$$\Delta H^\circ = \sum_{prod} \Delta H_f^\circ + \sum_{react} \Delta H_f^\circ$$

يمكن حساب (ΔH°) للتفاعل كما يلى:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ\,(CO_2) + 2\,\Delta H_f^\circ\,(H_2O) - \Delta H_f^\circ\,(CH_4)$$

∴ ΔH° = – ٣٩٤ + ٢ (– ٢٨٦) – (– ٧٥)

= – ٨٩١ كيلو چول

وباستخدام المعادلة:

$$\Delta H^\circ = \Delta E^\circ + \Delta n\, RT$$

$$\therefore \quad \Delta E^\circ = \Delta H^\circ - \Delta n\, RT$$

وتعين (Δn) بطرح مولات الغازات الداخلة فى التفاعل من مولات الغازات الناتجة منه مع إهمال الماء فى حالته السائلة.

∴ Δn = ١ - (٢ + ١) = - ٢

∴ $\Delta E°$ = - ٨٩١ - $\frac{(-٢)\ (٣,٨)\ (٢٩٨)}{١٠٠٠}$

= - ٨٨٦ كيلو جول

ويلاحظ أننا استخدمنا T = ٢٩٨ درجة مطلقة؛ لأن ($\Delta E°$)، ($\Delta H°$) تعنى القيم القياسية عند ٢٥ْم وتحت ضغط واحد جو، ولذلك فـإن درجة الحرارة تعتبر معلومة لنا، أو معطاة لدينا، بطريقة غير مباشرة.

مثال (٣):

احسب الفـرق بين كل من (ΔH)، (ΔE) لاحـتراق واحـد مـول من الأوكتـان (C_8H_{18}) عند ٢٩٨ درجة مطلقة.

الحل: $\Delta H = \Delta E + \Delta n\ RT$

للحصـول على قيـمة (Δn) يلزم كـتابة معـادلة احتـراق الهدروكـربون بواسطة الأكسجين وهى على النحو التالى:

$$C_8H_{18}\ (l) + \frac{25}{2} O_2\ (g) \longrightarrow 8\ CO_2\ (g) + 9\ H_2O\ (l)$$

∴ Δn = الفرق بين مولات الغازات الناتجة والداخلة فى التفاعل

= ٨ - $\frac{٢٥}{٢}$ = - $\frac{٩}{٢}$

وبما أن $\Delta H - \Delta E = \Delta n\ RT$

= ($\frac{-٩}{٢}$) (٨٫٣١٤) (٢٩٨)

= - ١١٢٠٠ جول

∴ الفرق بين (ΔH)، (ΔE) = - ١١,٢ كيلو جول

التلقائية فى العمليات الكيميائية:

تفضل أغلب العمليات الفـيزيائية أو الكيميائية اتجاها معـينا لحدوثها، فإذا أخذنا على سبـيل المثال ذوبان الســكر فى القهوة الــساخنة لتعـطى مشروبا حلـو المذاق، فإنه يصعب علينا أن نحـصل من هذا المشروب على قهوة غـير حلوة المذاق، أو على السكر فى صورته الأولى قبل ذوبانه فيها.

أيضا احتراق البنزين فى وجود وفرة من الأكسچين ليعطى ثانى أكسيد الكربون والماء مع انطلاق قدر كبير من الحرارة، فإننا نجد أن هذا التفاعل يحدث بسهولة، على حين لا يمكن لبخار الماء وغاز ثانى أكسيد الكربون أن يتحدا معا تحت أى ظرف من الظروف لتكوين البنزين مرة أخرى.

ومع ذلك فهناك بعض العمليات التى تحدث فى اتجاه ما فى ظروف معينة، ثم تحدث فى اتجاه معاكس له فى ظروف أخرى، ومثال ذلك تحول الماء السائل إلى جليد عند تبريده إلى درجة حرارة تقل عن درجة الصفر المئوى، ثم تحول الجليد مرة أخرى إلى الماء السائل إذا ارتفعت درجة حرارته إلى أكثر من الصفر المئوى.

ويعتمد الاتجاه المفضل فى التحول على درجة الحرارة، ويعتمد فى حالات أخرى على الضغط، وقد يعتمد أيضا على الضوء.

ويترتب على ذلك أنه من الضرورى أن يستطيع الكيميائى أن يعرف مقدما إذا كانت هناك إمكانية لحدوث تفاعل ما عند خلط بعض المواد عند ظروف معملية محددة، وإذا لم يكن فى الإمكان حدوث هذا التفاعل فإن عليه أن يبحث عن الظروف المعملية الجديدة التى يمكن أن يحدث فيها مثل هذا التفاعل.

وتعد مثل هذه التنبؤات أو التوقعات على درجة كبيرة من الأهمية فى علم الكيمياء، وسوف يجيب هذا الجزء الذى نحن بصدد دراسته على التساؤلات الهامة التالية وهى:

١ - ما مدى تلقائية أى تفاعل "Sponteneity"؟.

٢ - ما هى الظروف المناسبة لحدوث هذا التفاعل، وكيف يمكن التنبؤ بهذه الظروف؟.

٣ - ما هو الاتجاه الذى يفضله التفاعل، ويسمى الاتجاه التلقائى "Spontaneous Direction"؟.

ويلاحظ أن كل عملية تتبع الاتجاه التلقائى لها إلا إذا أثر مؤثر خارجى عليها، يستطيع أن يحدث تغييرا فى عكس هذا الاتجاه. ومن أبسط الأمثلة على ذلك انسياب الماء، فالماء ينساب تلقائيا من المستوى الأعلى إلى المستوى الأقل، إلا إذا استخدمنا مضخة ما لتعكس هذا الاتجاه وإجبار الماء على الصعود من أسفل إلى أعلى.

وهناك عمليات قد لا تحدث بالرغم من أنها عمليات تلقائية؛ وذلك بسبب وجود عائق يمنعها من الحدوث، مثل إقامة سد لحجز المياه يمنع انسيابها من أعلى إلى أسفل.

ويعنى ذلك أن عدم حدوث إحدى العمليات قد يعنى أنها عملية غير تلقائية أصلا، أو يعنى أنها قد تكون تلقائية، ولكنها بطيئة الحدوث إلى حد كبير.

ومن أمثلة ذلك تحلل الماء إلى مكوناته الأصلية وهى غازى الأكسچين والهدروچين، وهو أمر لا يحدث حتى إذا قذفنا الماء فى وسط النيران، وبذلك فإن مثل هذه العملية توصف بأنها عملية غير تلقائية.

$$2\,H_2O\,(l) \longrightarrow 2\,H_2\,(g) + O_2\,(g)$$

عملية غير تلقائية

ومن ناحية أخرى فإن التفاعل بين غاز الأكسچين وغاز الهدروچين يعتبر تلقائيا، ولكن هذا التفاعل يحدث ببطء شديد للغاية.

$$2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,H_2O\,(l)$$

تفاعل تلقائى بطىء للغاية

وإذا نظرنا إلى القانون الأول للديناميكا الحرارية، فإننا نجد أنه لا يضع أى قيود على التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية، اللهم إلا شرط واحد، أو قيد واحد، وهو أن طاقة هذا النظام ثابتة.

وهكذا فإن القانون الأول للديناميكا الحرارية، الذى يفيد إمكانية تحول الطاقة من صورة إلى أخرى دون وضع شروط خاصة بهذا التحول ودون أن يحدد تلقائية حدوث التغير الفيزيائى أو الكيميائى، يبدو فى حاجة إلى وضع أساس لتحديد إمكانية توقع تلقائية مثل هذا التغيير، ومن هنا كان من الضرورى وجود ما يسمى بالقانون الثانى للديناميكا الحرارية.

ولما كان كل من التغير فى الطاقة (ΔE)، أو التغير فى الإنثالبى (ΔH) هما دالتى الحالة فى القانون الأول للديناميكا الحرارية، وأن كلا منهما لا يساعد على تحديد تلقائية التفاعل أو عدم تلقائيته، فقد أصبح من الضرورى إدخال دالة ديناميكية حرارية جديدة تساعدنا على التنبؤ بمدى نلقائية أى عملية فيزيائية أو كيميائية، وهذه الدالة هى ما يسمى بالإنتروبى.

الإنتروبى Entropy (S):

يعتبر الإنتروبى دالة حالة وهو يستخدم مقياسا للعشوائية أو عدم الرتابة أو عدم الانتظام، "Disorder" وتكون قيمة الإنتروبى صغيرة عندما يكون النظام أكثر

ترتيبا أو أكثر انتظاما، على حين تكون قيمة الإنتروبى كبيرة عندما يكون النظام أقل ترتيبا أو قليل الانتظام، وبه نسبة عالية من الفوضى.

ولهذا فإن دالة الإنتروبى تساعدنا على تعريف القانون الثانى للديناميكا الحرارية.

القانون الثانى للديناميكا الحرارية:

ينص القانون الثانى للديناميكا الحرارية على ما يلى:

«أى عملية تلقائية تكون مصحوبة بزيادة فى الإنتروبى»، ويعبر عن التغير فى الإنتروبى (ΔS) لأى نظام عند درجة حرارة ثابتة (T) وله كمية حرارة (q) بالمعادلة الرياضية التالية:

$$\Delta S = q / T$$

وهناك صورة أخرى للقانون الثانى للديناميكا الحرارية وهى:

«يميل الإنتروبى الكلى للكون إلى الزيادة المستمرة، حيث إنه تحدث به عمليات تلقائية وفى اتجاه واحد»

ويمكن إعادة صياغة القانون الأول، والقانون الثانى رياضيا فى ضوء العمليات التى تحدث فى الكون وذلك على النحو التالى:

القانون الأول: $\Delta E = O$

أى أن طاقة الكون ثابتة على الدوام.

القانون الثانى: $\Delta S > O$

أى أن التغير فى إنتروبى الكون موجب دائما.

والمقصود بكل من (ΔE)، (ΔS) هنا هو القيمة الكلية لكليهما، أى حاصل جمع قيمتى (ΔE للنظام) وهى ($\Delta E\ sys$)، وينطبق ذلك أيضا على التغير فى الإنتروبى أى أن $\Delta S\ surr + \Delta S\ sys = \Delta S$.

ويمكن الآن استخدام القانون الثانى للديناميكا الحرارية للحكم على تلقائية العملية الفيزيائية أو الكيميائية، فإذا كان لدينا عملية ما (فيزيائية أو كيميائية) فى حالتها الابتدائية (A)، ثم تحولت إلى حالتها النهائية (B) طبقا للمعادلة:

$$A \longrightarrow B$$

فإنه يمكن الحكم على تلقائية هذه العملية بحساب التغير فى الإنتروبى الكلى (ΔS) ($\Delta S_{sys} + \Delta S_{surr}$) المصاحب للعملية على الوجه التالى:

العملية تلقائية: إذا كان (ΔS) موجب الإشارة.

فى حالة اتزان: إذا كان (ΔS) صفرا.

غير تلقائية: إذا كان (ΔS) سالب الإشارة.

وهناك شرط ضرورى يجب أخذه فى الاعتبار مع البيانات الموضحة عاليه، وهو أن يكون النظام معزولا "Isolated".

مثال (٤):

احسب التغير الكلى للإنتروبى (ΔS) عند تجميد ٢ مول من الماء عند درجة الصفر المئوى فى ثلاجة درجة حرارتها - ١٥°م، علما بأن التغير فى الإنثالبى (ΔH_{fus}) لانصهار الماء هو ٦,٠١ كيلو چول / مول.

الحل:

$$\Delta S = \Delta S_{surr} + \Delta S_{sys}$$

$$= \Delta S_{surr} + \Delta S\ H_2O$$

عند تجميد الماء فإن الحرارة تنساب من النظام إلى الوسط المحيط، وبذلك نتوقع حدوث نقصان فى الإنتروبى بالنسبة للماء، وزيادة فى الإنتروبى بالنسبة للوسط المحيط.

ولحساب ($\Delta S\ H_2O$) عند درجة الصفر، والتى ستظل ثابتة حتى يتجمد كل الماء عد هذه الدرجة، سوف نهمل تجمد الماء من درجة الصفر إلى - ١٥°م.

ولحساب كمية الحرارة المفقودة من الماء، والتى ستنتقل إلى الوسط المحيط، يمكن استخدام المعادلة التالية:

$$q_{H_2O} = - n\ \Delta H_{fus}$$

$\therefore$ q_{H_2O} = - (٢) (٦,٠١ × ١٠^٣)

= - ١,٢٠٢ × ١٠^٤ چول

ونظرا لأن $\Delta S_{H_2O} = q_{H_2O} / T_{H_2O}$

$\therefore$ ΔS_{H_2O} = (- ١,٢٠٢ × ١٠^٤) / ٢٧٣ = - ٤٤,٠ چول / درجة مطلقة

والإشارة السالبة للقيمة السابقة تتمشى مع الزيادة التى حدثت فى العشوائية أو الفوضى فى الحالة السائلة بالنسبة للحالة الصلبة للجليد. ويمكن حساب التغير فى الإنتروبى للوسط المحيط (أى الثلاجة) وذلك باعتبار سريان الحرارة المنطلقة من النظام (الماء المتجمد) إلى الوسط المحيط (الثلاجة) مع تغيير الإشارة.

$\therefore$ $q_{\text{الثلاجة}} = - q_{\text{الماء}} =$ + ١,٢٠٢ × ١٠^٤ جول

ولحساب (ΔS_{surr}) أى للثلاجة فإننا نستخدم قيمة ($q_{\text{للثلاجة}}$) ونقسمها على درجة حرارة الثلاجة (– ١٥°م).

$$\therefore \quad \Delta S_{surr} = q_{\text{الثلاجة}} / T_{\text{الثلاجة}}$$

$\therefore$ ΔS_{surr} = (١,٢٠٢ × ١٠^٤) / ٢٥٨ = ٤٦,٦ جول / درجة مطلقة

وحيث إن $\Delta S = \Delta S_{H_2O} / \Delta S_{freezer}$

$\because$ ΔS = (– ٤٤,٠) + (٤٦,٦)

= + ٢,٦ جول/ درجة مطلقة

ونظرا لأن قيمة التغير فى الإنتروبى الكلية موجبة الإشارة، فإنه طبقا للقواعد المستنبطة من القانون الثانى للديناميكا الحرارية، فإن هذه العملية تعد عملية تلقائية من وجهة نظر الديناميكا الحرارية.

ويتضح لنا الآن أن التغير فى الإنتروبى يمكن أن يساعد على التنبؤ بتلقائية أى عملية، ولكن يشترط حساب التغير الكلى للإنتروبى وهو حاصل جمع كل من التغير فى إنتروبى النظام، والتغير فى إنتروبى الوسط المحيط.

ويلاحظ أنه فى كثير من الأحيان يصعب عمل ذلك، ولذلك فإنه من الضرورى البحث عن دالة حالة أخرى تساعد على التنبؤ بتلقائية مثل هذه العمليات الفيزيائية أو الكيميائية، وتسمى هذه الدالة التغير فى الطاقة الحرة لجيبس (ΔG).

التغير فى الطاقة الحرة لجيبس Change in Gibbs Free Energy (ΔG):

سبق أن ذكرنا أن أى حرارة تنبعث من النظام لابد وأن تسرى إلى الوسط المحيط ما دام التعامل يتم عند ضغط ثابت وعند درجة حرارة ثابتة، وبذلك فإن قيمة (ΔS_{surr}) تحدد بقيمة المحتوى الحرارى (الإنثالبى) للتفاعل مع تغيير الإشارة.

$$\Delta S_{surr} = - \Delta H / T$$

وبالتعويض بهذه القيمة فى التغير الكلى للإنتروبى

$$\Delta S = \Delta S_{surr} + \Delta S_{sys}$$

$$\therefore \quad \Delta S = -\frac{\Delta H}{T} + \Delta S_{sys}$$

وبضرب كل من طرفى المعادلة فى T

$$\therefore \quad T\Delta S = - T\Delta S_{sys} + \Delta H$$

وبضرب الطرفين فى-١

$$\therefore \quad - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S_{sys}$$

ويمكن تسمية ($- T\Delta S$) باسم (ΔG).

$$\therefore \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S_{sys}$$

وكما سبق أن ذكرنا يمكن استبدال (ΔS_{sys}) بالرمز (ΔS) فقط مع الأخذ فى الاعتبار أنها خاصة بالنظام فقط، وليست القيمة الكلية للنظام والوسط.

$$\therefore \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ما دامت قيمة كل من الضغط والحرارة ثابتة، وتصبح المعادلة:

$$G = H - TS$$

ويمكن استخدام (ΔG) مقياسا لتلقائية العمليات الفيزيائية أو الكيميائية، وذلك على النحو التالى:

العملية تلقائية: إذا كانت قيمة (ΔG) سالبة الإشارة.

فى حالة اتزان: إذا كانت قيمة (ΔG) مساوية للصفر.

غير تلقائية: إذا كانت قيمة (ΔG) موجبة الإشارة.

وعندما يكون النظام فى ظروف قياسية من ناحية الديناميكا الحرارية، أى عند ضغط واحد جو، ودرجة حرارة ٢٥°م تكتب الدوال السابقة على هذه الصورة (ΔH°)، (ΔS°)، (ΔG°) باعتبارها قيم قياسية، وبذلك تكون أسماؤها على التوالى:

(ΔH°) التغير فى الإنثالبى القياسى.

(ΔS°) التغير فى الإنتروبى القياسى.

(ΔG°) التغير فى طاقة چيبس الحرة القياسية.

وكما سبق لنا حساب قيمة (ΔH°) من حرارات التكوين القياسية (ΔH_f°) للمواد الداخلة فى التفاعل والمواد الناتجة منه، فإنه يمكن حساب التغير فى الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) من الفرق بين حاصل جمع الطاقات الحرة القياسية لتكوين المواد الناتجة ($\sum_{prod} \Delta G_f^\circ$)، وحاصل جمع الطاقات الحرة القياسية لتكوين المواد المتفاعلة ($\sum_{react} \Delta G_f^\circ$).

أى أن

$$\Delta G^\circ = \sum_{prod} \Delta G_f^\circ - \sum_{react} \Delta G_f^\circ$$

وبصفة عامة، فإن قيم (ΔG_f°) تعطى دائما فى جداول بالنسبة للمول الواحد، ولذلك فإنه من الضرورى أخذ عدد المولات فى الاعتبار كما هو مبين فى المعادلات المتزنة للتفاعلات الكيميائية.

القانون الثالث للديناميكا الحرارية:

من المعروف أن درجة العشوائية أو عدم الانتظام، أو الفوضى كما تسمى أحيانا، تزداد كلما انتقلنا من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة، ثم إلى الحالة الغازية بالنسبة لأى مادة. ومع ذلك فإن المادة الصلبة بها بعض درجات العشوائية، ويترتب على ذلك أننا إذا قمنا بزيادة تبريد المادة الصلبة، أو بمعنى آخر، إذا خفضنا من درجة حرارتها، فسوف تقل ما بها من عشوائية إلى حد ما.

ويوضح ذلك أن الإنتروبى يقل كلما انخفضت درجة حرارة المادة الصلبة، وإذا استمر هذا الانخفاض فى درجة الحرارة نصل إلى أدنى حد للإنتروبى، خاصة عندما نصل إلى درجة الصفر المطلق، حيث تقترب قيمة الإنتروبى من الصفر.

وينص القانون الثالث للديناميكا الحرارية على ما يأتى:

«كل مادة فى حالتها النقية وفى حالتها الصلبة المتبلورة عند درجة الصفر المطلق لا توجد لها أية قيمة للإنتروبى، أى أن قيمته تصل إلى الصفر».

ويمكن التعبير عن القانون الثالث للديناميكا الحرارية رياضيا كما يلى:

$$S_{(pure,\ perfect,\ T = O\ K)} = Zero$$

أى أن الإنتروبى (لمادة نقية ومثالية عند T = الصفر المطلق) = الصفر.

وبذلك فإن القانون الثالث للديناميكا الحرارية يعطى مقياسا لنقطة البداية للإنتروبى لأى نظام أو لأى مادة، وتساوى هذه البداية الصفر عند درجة الحرارة المطلقة (- ٢٧٣,١٦°م)، والتى يمكن إرجاع أى قيمة للإنتروبى عند أى درجة حرارة أخرى إليها.

وعادة ما توجد جداول خاصة بقيم الإنتروبى القياسى (S°) لكل مادة، أى عند ضغط واحد جو ودرجة حرارة ٢٥°م. كذلك توجد قيم معروفة لإنتروبى التكوين (S_f°) لأى مادة، والتى يمكن استخدامها كذلك فى حساب قيم التغير فى الإنتروبى القياسى لأى نظام (ΔS°)، وذلك عن طريق المعادلة التالية:

$$\Delta S^\circ = \sum_{prod} \Delta S_f^\circ - \sum_{react} \Delta S_f^\circ$$

مثال (٥):

إذا كان التفاعل الخاص بتحضير مركب أكريلونتريل Acrylonitrile باتحاد البروبين مع النشادر فى وجود الأكسجين تمثله المعادلة:

$$2C_3H_6\,(g) + 2NH_3\,(g) + 3O_2\,(g) \longrightarrow 2CH_2 - CH\,CN\,(l) + 6H_2O\,(l)$$

بروبين   أكريلونتريل

وإذا أعطينا القيم القياسية لكل من (ΔH_f°)، (S°)، (ΔG_f°) لكل من المواد الداخلة فى التفاعل والناتجة منه كما فى الجدول التالى:

الرابطة	بروبين	نشادر	أكسجين	أكريلونتريل	ماء
ΔH_f° كيلو چول	٢٠,٤١	٤٦,١١ -	صفر	١٧٢,٩	٢٨٥,٨٣ -
S° چول/مول/ مطلقة	٢٢٦,٩	١٩٢,٤٥	٢٠٥,١٤	١٨٨	٦٩,٩١
ΔG_f° كيلو چول/ مول	٧٤,٦٢	١٦,٤٥ -	صفر	٢٠٨,٦	٢٣٧,١٣ -

احسب كل من (ΔH°)، (ΔS°)، (ΔG°) لهذا التفاعل.

الحل:

$$\Delta H^\circ = \sum_{prod} \Delta H_f^\circ - \sum_{react} \Delta H_f^\circ$$



∴ ΔH° = [(٢٠,٤١) ٢ + (٤٦,١١) ٢] - [(١٧٢,٩) ٢ + (٢٨٥,٨٣-) ٦]

= - ١٣١٨ چول

$$\Delta S^\circ = \sum_{prod} S^\circ - \sum_{react} S^\circ$$

∴ ΔS° = [(٢٢٦,٩) ٢ + (١٩٢,٤٥) ٢ + (٢٠٥,١٤)٣] - [(١٨٨)٢ + (٦٩,٩١)٦]

= - ٦٥٩ چول/ مطلقة

ويتضح من قيمتى (ΔH°)، (ΔS°) لهذا التفاعل أن التـفاعل طارد للحرارة، إلا أنه يصبح أكثر انتظامـا وأقل عشوائية كلما استمر التفـاعل، ويمكن تفسير ظاهرة النقص فى الإنتروبى بأن نـواتج التفاعل مـواد سائلة، على حين أن المواد الداخلة فى التـفاعل وهى البروبين والنشادر والأكسچين جميعها غازات، وهو ما يتمشى تماما مع ما شرحناه نظريا فى مقدمة هذا الباب.

ولحساب (ΔG°) نستخدم المعادلة:

$$\Delta G^\circ = \sum_{prod} \Delta G_f^\circ - \sum_{react} \Delta G_f^\circ$$

∴ ΔG° = [(٧٤,٦٢) ٢ + (١٦,٤٥ -) ٢] - [(٢٠٨,٦) ٢ + (٢٣٧,١٣-) ٦]

= - ١١٢٢ كيلو چول

وكان من الممكن حساب قيمة (ΔG°) دون الحاجة إلى معرفة قيم (ΔG_f°) خاصة بعد حساب كل من (ΔS°)، (ΔH°) وذلك من المعادلة:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

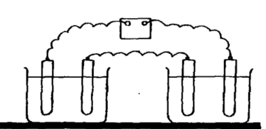
وهى تعطى نفس القيمة التى تم الحصول عليها من قيم (ΔG_f°).



الباب التاسع

الاتزان الكيميائى

Chemical Equilibrium



يتحد كل من غازى الهدروچين والنتروچين معا تحت بعض الظروف المناسبة لتكوين غاز النشادر طبقا للمعادلة التالية:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \longrightarrow 2\,NH_3\,(g)$$

ومن المعروف أن غاز النشادر ينحل فى درجات الحرارة العالية، ويعطى كلا من الهدروچين والنتروچين طبقا للمعادلة:

$$2\,NH_3\,(g) \longrightarrow N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g)$$

ويتضح من ذلك أن تفاعل الهدروچين مع النتروچين لتكوين النشادر تفاعل انعكاسى Reversible Reaction، ويمكن تمثيله بالمعادلة التالية:

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3\,(g)$$

ويوضح السهمان أن التفاعل يمكن أن يسرى فى كلا الاتجاهين، حيث يمثل السهم العلوى التفاعل الطردى الذى يؤدى إلى تكوين النشادر، ويمثل السهم السفلى التفاعل العكسى الذى يدل على تفكك النشادر إلى مكوناته الأصلية.

وتميل كل التفاعلات الانعكاسية إلى الوصول إلى حالة اتزان، وهى الحالة التى تكون فيها سرعة التفاعل الطردى مساوية لسرعة التفاعل العكسى.

وتصل مثل هذه التفاعلات الانعكاسية إلى حالة الاتزان سواء بدأنا بالمواد المتفاعلة مثل الهدروچين والنتروچين أو بدأنا بالمواد الناتجة فى التفاعل مثل النشادر فى التفاعل السابق.

ولا توجد هناك حالة اتزان واحدة لمثل هذه التفاعلات، بل يمكن أن توجد عدة حالات اتزان عند تركيزات مختلفة من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة

من التفاعل، وذلك عند ثبات درجة الحرارة وبعض العوامل الأخرى مثل الضغط وما إلى ذلك.

وعلى الرغم من أن بعض التفاعلات الكيميائية تبدو لنا وكأنها وحيدة الاتجاه، أى تسرى فى اتجاه واحد فقط، ولهذا نطلق عليها اسم تفاعلات «لاانعكاسية» "Irreversible"، إلا أنها فى حقيقة الأمر تفاعلات انعكاسية، ولكن مكان الاتزان الكيميائى يفضل الوضع الذى تكون فيه تركيزات المواد الناتجة من التفاعل كبيرة جدا، ولذلك فإن تركيزات المواد الداخلة فى التفاعل تكون متناهية فى الصغر لدرجة يصعب معها الإحساس بها أو الكشف عنها بالطرق الكيميائية العادية.

ويجب أن نعرف أن أى نظام كيميائى يصبح متواجدا فى حالة اتزان إذا كانت جميع خواصه العامة الظاهرة "Macroscopic Properties" ثابتة ولا تتغير بتغيرالزمن.

وتوصف أغلب التفاعلات الانعكاسية بأنها فى حالة اتزان ديناميكى؛ لأنه بالرغم من ثبات خواصها العامة الظاهرة، إلا أن بها بعض التغيرات فى خواصها الدقيقة "Microscopic Properties"، ولكن هذه التغيرات تحدث بصورة مستمرة، فإذا كان لدينا مادتين كيميائيتين أو أكثر فى حالة اتزان، فإن هذا يعنى أنه توجد عمليات انعكاسية تؤدى إلى تحول هذه المواد فيما بينها.

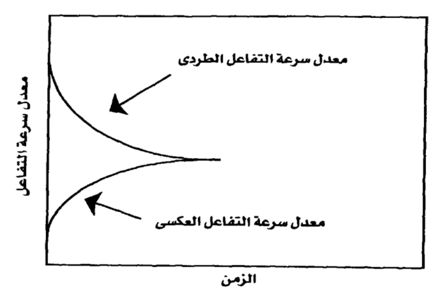
وإذا افترضنا أن لدينا تفاعلا انعكاسيا كما فى المعادلة التالية:

$$A_2\,(g) + B_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,AB\,(g)$$

فإنه يمكن قراءة المعادلة من اليمين إلى اليسار وهو التفاعل العكسى أو من اليسار إلى اليمين وهو التفاعل الطردى، وفى حالة خلط المادتين A_2، B_2 معا، فإنه سرعان ما تنتج المادة AB، على حين أنه إذا بدأنا بالمادة AB فى حالة نقية، فإنها سرعان ما يحدث لها بعض التفكك مكونة المادتين A_2، B_2.

وعند الوصول إلى حالة الاتزان تصبح تركيزات جميع المواد ثابتة (المواد المتفاعلة والمواد الناتجة) بغض النظر عن الطريقة التى بدأنا بها التفاعل، سواء بالمواد المتفاعلة أو بالمواد الناتجة، والسبب فى ذلك ـ كما ذكرنا من قبل ـ أن معدل التفاعل الطردى يصبح مساويا لمعدل التفاعل العكسى عند حالة الاتزان، وليس بسبب توقف جميع التفاعلات.

ويوضح (شكل ٩ ـ ١) رسما بيانيا لنتائج تجربة وصل النظام فيها إلى حالة الاتزان بعد مدة زمنية معينة.



(شكل ٩ ـ ١)

تغير معدل سرعة التفاعل الطردى والعكسى مع الزمن فى تفاعل يستمر حتى يصل إلى حالة اتزان.

وإذا اعتبرنا أن كلا من التفاعل الطردى والتفاعل العكسى يحدث طبقا لقوانين الكيمياء الكيناتيكية فى خطوة واحدة، فإنه يمكن التعبير عن معدل سرعة كل منهما على النحو التالى:

معدل سرعة التفاعل الطردى $(R_f) = k_f [A_2] [B_2]$

كمعدل سرعة التفاعل العكسى $(R_r) = k_r [AB]^2$

وعند حدوث الاتزان الكيميائى فإن معدل سرعة التفاعل الطردى والتفاعل العكسى يتساويان، وعليه فإن $k_f [A_2] [B_2] = k_r [AB]^2$

وبإعادة ترتيب المعادلة تصبح

$$\frac{K_f}{K_r} = \frac{[AB]^2}{[A_2] [B_2]}$$

حيث القوس [ ] يعبر عن التركيز وk_f يعبر عن ثابت معدل التفاعل الطردى، وk_r يعبر عن ثابت معدل التفاعل العكسى.

وحيث إن كلا من k_f، k_r له قيمة ثابتة عند درجة الحرارة الثابتة والضغط الثابت الذى يحدث عندهما التفاعل، فإن $\frac{K_f}{K_r}$ يعتبر ثابتا ويرمز له بالرمز K ويسمى بثابت الاتزان.

∴ بما أن $K = k_f / k_r$

فإن $K = [AB]^2 / [A_2] [B_2]$

وكما أسلفنا أنه بالرغم من ثبات القيمة العددية لثابت الاتزان K، عند درجة الحرارة الواحدة، إلا أنه يوجد عدد لانهائى من التركيزات التى تؤدى إلى أنظمة متزنة لنفس التفاعل.

وإذا كتبنا التفاعل العكسى بحيث تصبح المواد المتفاعلة هى المواد الناتجة فى التفاعل أى:

$$2\,AB\,(g) \rightleftharpoons Ag_2\,(g) + B_2\,(g)$$

فإن ثابت الاتزان الجديد ´K يصبح مقلوب ثابت الاتزان السابق

$$K = 1 / k'$$

ويمكن التعبير عن تركيز المواد المتفاعلة والمواد الناتجة فى التفاعل بأسلوب يختلف من نظام إلى آخر، فمثلا يمكن التعبير عن التركيز بالطريقة المعتادة (مولارى أو مولالى)، أو عن طريق الضغط كما فى حالة الغازات (بوحدات الجو). ويمكن إيجاد علاقة تربط بين ثابت الاتزان وتركيز المواد بالطريقة العادية ويرمز للثابت بالرمز k_c، أو يرمز له بالرمز k_p عند التعبير عنه بالضغط.

ويمكن بيان ذلك بالأمثلة التالية: إذا بدأنا تفاعلا بين واحد مول لكل لتر من $PCl_3\,(g)$، وواحد مول لكل لتر من $Cl_2\,(g)$ فى إناء مغلق عند درجة حرارة ٢٢٧° سلزيوس، ثم تركنا التفاعل مدة من الزمن حتى يصل إلى حالة الاتزان، أى لا يكون هناك تغيير فى تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل، فإن معادلة التفاعل تصبح كما يلى:

$$PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g) \rightleftharpoons PCl_5\,(g)$$

وعند حالة الاتزان وجد أن تركيز كل من PCl_3، وCl_2 هو ٠,٥٢ مول لكل لتر، وبذلك يكون تركيز PCl_5 عند الاتزان هو ٠,٤٨ مول لكل لتر.

وباستخدام قانون ثابت الاتزان

$$K = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3]\,[Cl_2]} = \frac{0.48\ M}{(0.52)\,(0.52)} = 1.78\ M^{-1}\ (L\ mol^{-1})$$

أما إذا بدأنا التفاعل باستخدام تركيزات مختلفة من كل من $Cl_2(g)$، و$PCl_3(g)$، فإن قيمة ما ينتج من $PCl_5\,(g)$ ستكون مختلفة عن القيمة السابقة مع ملاحظة أن قيمة ثابت الاتزان K ستظل ثابتة فى حدود الخطأ التجريبى.

وهناك مثال آخر لتفاعل متزن أجراه العالمان «تيلور» و«كرست» عام ١٩٤١، وهو تفاعل غاز الهدروچين مع اليود لتكوين يوديد الهدروچين.

$$H_2 (g) + I_2 (g) \rightleftharpoons 2 HI (g)$$

وقد وجد أن قيمة ثابت الاتزان K_c لهذا النظام عند ٤٢٥° هو ٥٥,١٥ وليست لها وحده.

$$K_c = [HI]^2 / [H_2] [I_2]$$

وهناك أيضا مثال ثالث، وهو تفكك غاز ثانى أكسيد النتروچين N_2O_4 طبقا للمعادلة التالية:

$$N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$$

ووجد أن ثابت اتزان هذا التفاعل عند ٢٢٧° هو ٤,٧ × ١٠^-٣ مول/ لتر، ويعبر عنه بما يلى:

$$K_c = [NO_2]^2 / [N_2O_4]$$

ويتضح من الأمثلة السابقة أن مقدار قيمة ثابت الاتزان يعطى دلالة واضحة على موقع الاتزان، فإذا كانت قيمة ثابت الاتزان كبيرة نسبيا، دل ذلك على أن تركيز المواد الداخلة فى التفاعل عند حالة الاتزان، صغير جدا، ويبدو ذلك وكأن التفاعل الطردى يسير فى اتجاه واحد تقريبا.

أما إذا كانت قيمة ثابت الاتزان صغيرة جدا، فإن هذا يعنى أن تركيز المواد الناتجة فى التفاعل صغير جدا عند حالة الاتزان، ويبدو كما لو كان التفاعل العكسى يحدث فى اتجاه واحد.

وعندما تكون قيمة ثابت الاتزان حول الوحدة، فإن هذا يعنى أن تركيزات كل من المواد الداخلة فى التفاعل والناتجة منه تكاد تكون متساوية، ولها قيم محسوسة يمكن قياسها كميا.

ومن الملاحظ أن الأمثلة السابقة تضمنت تفاعلات تمت جميعها فى وسط واحد، وهو الوسط الغازى، وبذلك كانت جميع المواد المتفاعلة والناتجة متجانسة معا، ولذلك يعرف هذا النوع من التفاعلات باسم التفاعلات المتجانسة "Homogeneous Reactions".

الاتزان الكيميائى فى الأنظمة غير المتجانسة:

هناك نوع آخر يعرف باسم التفاعلات غير المتجانسة "Heterogeneous Reac-tions"، وفى هذه الحالة تختلف المواد المتفاعلة، والمواد الناتجة فى التفاعل، بعضها عن بعض فى حالاتها الفيزيائية، وعادة ما يتم الاتزان فى مثل هذه الحالات فى نظام مغلق.

وفيما يلى بعض أمثلة لحالات الاتزان فى بعض التفاعلات الكيميائية غير المتجانسة:

مثال (١):

يؤدى التكسير الحرارى لكربونات الكالسيوم إلى حدوث اتزان بين مادة صلبة، وهى كربونات الكالسيوم فى ناحية من التفاعل، وبين غاز وهو غاز ثانى أكسيد الكربون، ومادة صلبة أخرى هى أكسيد الكالسيوم فى الناحية الأخرى من التفاعل، وذلك طبقا للمعادلة التالية:

$$Ca\,CO_3\,(s) \rightleftharpoons Ca\,O(s) + CO_2\,(g)$$

مثال (٢):

اختزال ثانى أكسيد الكربون، وهو غاز بواسطة الكربون (جرافيت)، وهو مادة صلبة لتكوين غاز أول أكسيد الكربون.

$$CO_2\,(g) + C_{(graphite)} \rightleftharpoons 2\,CO$$

وجدير بالذكر أنه عند كتابة معادلة ثابت الاتزان فى حالة التفاعلات غير المتجانسة، فإن تركيز المواد الصلبة يعد معادلا للوحدة، فمثلا ثابت الاتزان فى حالة المثال الأول الخاص بالتكسير الحرارى لكربونات الكالسيوم يعبر عنه كما يلى:

$$K_c = [CO_2]\,[CaO]\ /\ [Ca\,CO_3]$$

أى أن $K_c = [CO_2]$

كذلك يعبر عن ثابت الاتزان للمثال الثانى

$$K_c = [CO]^2 / [\,CO_2]\,[C]$$

أى أن $K_c = [CO]^2 / [\,CO_2]$

وتمثل حالات الاتزان السابقة بعض تفاعلات الاتزان الكيميائية، وهناك أمثلة أخرى لحالات اتزان طبيعية (فيزيائية) لا يحدث فيها تغير كيميائى، ومثال ذلك الاتزان بين سائل ما مثل الماء، وبخاره المشبع كما يلى:

$$H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_2O(g)$$

كذلك الاتزان الطبيعى بين راسب إحدى المواد وبين محلولها المشبع مثل الاتزان بين كبريتات الكالسيوم وبين محلولها المشبع فى الماء.

$$Ca\,SO_4\,(s) \rightleftharpoons Ca\,SO_4\,(l)$$

ويعبر عادة عن ثابت الاتزان بالتركيز K_c، ولكنه فى حالة اشتراك غاز فى حالة الاتزان يعبر عنه بالضغط K_p، ولذلك فإن ثابت الاتزان فى حالة التكسير الحرارى لكربونات الكالسيوم يعبر عنه بالضغط الجزئى لغاز ثانى أكسيد الكربون:

$$K_p = P_{CO_2}$$

العلاقة بين K_c، وK_p:

وهناك علاقة بسيطة بين ثابت الاتزان المعبر عنه بالضغط K_p، وثابت الاتزان المعبر عنه بالتركيز K_c، ويمكن استنباطها كما يلى:

إذ فرضنا أن التفاعل التالى تفاعل تام الاتزان

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

وأن المواد الداخلة فى التفاعل (A, B) والناتجة منه (C, D) موجودة جميعها فى حالتها الغازية، فإنه يمكن التعبير عن ثابت الاتزان K_p بالمعادلة التالية:

$$K_p = P_C{}^c \times P_D{}^d \;/\; P_A{}^a \times P_B{}^b$$

وإذا اعتبرنا أن كل واحد من هذه الغازات يسلك سلوكا مثاليا، فإنه يمكن استخدام المعادلة العامة للغازات المثالية وهى:

$$PV = n\,RT$$

حيث P، V، R، T هى الضغط والحجم، والثابت العام للغازات، ودرجة الحرارة المطلقة على الترتيب، وn تساوى عدد الجرامات الجزيئية المستخدمة. ويتضح من هذه المعادلة أنه يمكن التعبير عن قيمة الضغط P كما يلى:

$$P = \frac{n\,RT}{V} = \frac{n}{V}\,RT$$

وبما أن $\frac{n}{V}$ تعبر عن التركيز بالمول لكل لتر، فإنه يمكن القول بأن:

$$P_A = [A]\,RT \;،\; P_B = [B]\,RT$$

$$P_C = [C]\,RT \quad ، \quad P_D = [D]\,RT$$

وبالتعويض بهذه القيم فى معادلة ثابت الاتزان المعبر عنه بالضغط نجد أن:

$$K_p = \frac{[C]^c\,(RT)^c \times [D]^d\,(RT)^d}{[A]^a\,(RT)^a \times [B]^b\,(RT)^b}$$

$$= \frac{[C]^c\;[D]^d}{[A]^a\;[B]^b}\;(RT)^{(c+d)-(a+b)}$$

وبما أن ثابت الاتزان المعبر عنه بالتركيز هو:

$$K_C = \frac{[C]^c\;[D]^d}{[A]^a\;[B]^b}$$

وإذا اعتبرنا أن $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

فإن $K_p = K_c\,(RT)^{\Delta n}$

بحيث يعبر عن الضغوط الجزئية بوحدات الجو، ويعبر عن التركيزات بالجرمات الجزيئية لكل لتر، وعن درجات الحرارة بالوحدات المطلقة ويستخدم الثابت العام للغازات:

$$R = 0.08206 \qquad L\text{ - atm / mol - }^\circ K$$

وبتطبيق العلاقة بين كل من K_c، K_p على بعض التفاعلات الغازية مثل تفاعل انحلال خامس كلوريد الفوسفور.

$$PCl_5\,(g) \rightleftharpoons PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g)$$

نجد أن Δn = ١

∴ $K_p = K_c\,(RT)^{+1}$

أما فى حالة تفاعل الهدروچين مع النتروچين لتكوين النشادر:

$$3\,H_2\,(g) + N_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3\,(g)$$

فإن Δn = -٢

∴ $K_p = K_c\,(RT)^{-2}$

على حين أن تفاعل تكوين يوديد الهدروچين

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g)$$

Δn = صفر، أى أنه لا يوجد تغيير فى عدد الجزيئات فى طرفى المعادلة

$$\therefore \quad K_p = K_c$$

الاتزان الكيميائى فى الأنظمة السائلة:

يعد التفاعل بين الكحول الإثيلى وحـمض الخليك لتكوين أسيتات الإثيل والماء، مثالا جيدا لعملية الاتزان فى الأنظمة السائلة.

$$C_2H_5\,OH + CH_3\,COOH \rightleftharpoons CH_3\,COO\,C_2H_5 + H_2O$$

وقد وجد عمليا أنه عند إجراء هذا التفاعل، نصل إلى حالة الاتزان عندما يتحول ثلثى المواد المتفاعلة إلى أسيتات الإثيل والماء. ولتـعيين ثابت الاتزان لهذا التفاعل نفرض أننا بدأنا بتـركيز مـساو للوحدة من كـل من الكحول وحمض الخليك، وبـذلك يصبح التركيز المتبقى من كل منهمـا عند حالة الاتزان مساويا $١ - \frac{٢}{٣}$، على حين يصل تركيز كل من أسيتات الإثيل والماء عـند حالة الاتزان إلى الثلثين ($\frac{٢}{٣}$)، وبذلك يصبح ثابت الاتزان لهذا التفاعل:

$$K_c = \left(\frac{2}{3}\right)^2 / \left(1 - \frac{2}{3}\right)^2 = 4$$

وباستخدام هذه القيمة لثـابت الاتزان، يمكن تعيين حالة الاتزان عند استخدام أى كميات أخـرى من الكحول والحمض، ومثال ذلك إذا فرضنا أننا استـخدمنا ٤ جرامات جزيئية من الحمض مع واحد جرام جزىء من الكحول، فإننا يمكننا بهذه الطريقة حساب كمية الكحول التى تتحول فى هذا التفاعل إلى أسيتات الإثيل كما يلى:

بما أن
$$K_c = \frac{[\text{ethylacetate}]\ [\text{Water}]}{[\text{acetic acid}]\ [\text{ethyl alcohol}]}$$

إذا فرضنا أن x هى كميـة المادة المتفاعلة من كل من الحـمض والكحول لتكوين الإستر والماء.

$$\therefore \quad C_2H_5\,OH + CH_3\,COOH \rightleftharpoons CH_3\,COO\,C_2H_5 + H_2O$$

$$1 - x \qquad 4 - x \qquad\qquad x \qquad\qquad x$$

$$\therefore \quad K_c = [x]\,[x] / [1 - x]\,[4 - x] = 4$$

ومنها يمكن حـساب x، وهى الكمية التى تفـاعلت من الكحول الإثيلى لتكوين الإستر والماء.

ويلاحظ أن أى زيادة فى تركيز المواد المتفاعلة سوف يدفع التفاعل الطردى إلى اليمين، أى يزيد من تكوين الإستر، كذلك فإن سحب أى من المواد الناتجة من التفاعل مثل الماء سيؤدى إلى زيادة التفاعل الطردى وزيادة تكوين الإستر، ولهذا فإن تفاعلات الأسترة التى من هذا النوع تجرى عادة فى وجود مادة ماصة للماء، مثل حمض الكبريتيك أو غاز كلوريد الهدروچين للحصول على أكبر قدر من الإستر.

تفكك هدرات الأملاح:

إذا أخذنا كبريتات النحاس المتبلورة التى تحتوى جزيئاتها على خمس جزيئات من ماء التبلور، مثالا لتفكك الهدرات، فإنه عند تسخينها تتحول أولا إلى كبريتات النحاس ثلاثية الهدرات، ثم إلى أحادية الهدرات. وأخيرا، تفقد ماء التبلور كلية، وتتحول إلى كبريتات النحاس اللامائية.

$$CuSO_4.5H_2O \rightleftharpoons CuSO_4.3H_2O + 2H_2O$$
$$CuSO_4.3H_2O \rightleftharpoons CuSO_4.H_2O + 2H_2O$$
$$CuSO_4.H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + H_2O$$

وإذا أخذنا التفكك الأول فى الاعتبار

$$CuSO_4.5H_2O \rightleftharpoons CuSO_4.3H_2O + 2H_2O$$

فإنه عند حالة الاتزان:

$$K_p = \frac{PCuSO_4.3H_2O \times P^2 H_2O}{PCuSO_4.5H_2O}$$

ونظرا لأن كلا من $CuSO_4.3H_2O$، و $CuSO_4.5H_2O$ مواد صلبة، فإن ضغطها البخارى يساوى الوحدة، وبذلك تصبح

$$K_p \propto P^2 H_2O$$

ويبدو من ذلك أنه عند درجة حرارة معينة يجب أن يكون هناك ضغط معين لبخار الماء؛ حتى تحدث حالة الاتزان.

وتساعد هذه النتيجة على فهم ظاهرة التزهر "Eflorescence"، وظاهرة التميع "Deliquescence"؛ وذلك لأنه إذا كان ضغط بخار الماء فى الجو المحيط بالهدرات أقل من ضغط التفكك، فإن الهدرات تفقد ما بها من ماء التبلور، وتحدث بذلك ظاهرة التزهر.

أما إذا كـان ضغط بخار المـاء فى الجو عند درجة حـرارة معينة أعـلى من ضغط تفكك الهدرات، فإن الهدرات سوف تمتص جزءا من الماء فى الجو وتحدث بذلك ظاهرة التميع.

مبدأ لوشاتلييه Le Chalelier's Principle:

قدم لوشاتلييه هذا المبدأ عام ١٨٨٤، وهو مبدأ يوضح مدى التغير الذى قد يطرأ على نظام ما في حالة اتزان، عند وقوع مؤثر ما على هذا التفاعل، مثل تغير الضغط أو درجة الحرارة أو أي تغير فى تركيز إحدى المواد الداخلة فى التفاعل أو الناتجة منه.

وينص مبدأ لوشاتلييه على أنه «**إذا أثر مؤثر خارجى على نظام ما فى حالة اتزان، فـإن هذا النظام يعـدل من مسـاره لتـقليل أثر هذا المؤثر أولإزالة أثره والـعودة إلى حـالة الاتزان**».

ويساعـد مبدأ لوشاتليـيه على التنبؤ كـميا بتأثيـر التغير فى درجـة الحرارة أو فى الضغط، وكذلك بتأثير التغير فى تركيز المواد فى وسط التفاعل على حالة الاتزان.

ويبدو تأثير التغير فى تركيـز المواد فى وسط التفاعل واضحا فى المثال التالى الذى يتضمن تفاعل غاز الكلور مع ثالث كلوريد الفوسفور لتكوين خامس كلوريد الفوسفور.

$$Cl_2\ (s) + PCl_3\ (g) \rightleftharpoons PCl_5\ (g)$$

فإنه بمجرد إضافة كمية مـا من خامس كلوريد الفوسفور إلى وسط التفاعل، فإن معدل سـرعة تفاعل التفكك وهـو التفاعل العكسى يزداد، وتزيد كمـية كل من الكلور وثالث كلوريد الفوسفور حتى يصل النظام إلى حالة اتزان جديدة أخرى.

تطبيق مبدأ لوشاتلييه على الاتزانات الفيزيائية:

أ - تأثير درجة الحرارة:

نأخذ على سبيل المثال ذوبان مادة ما فى سائل، ولدراسة تأثير درجة الحرارة على عملية الذوبان، يجب أن نعرف أولا ما إذا كان ذوبان الماء يصـحبه امتصاص أو انطلاق قدر من الحرارة؛ لأن ذلك سوف يحدد تأثير درجة الحرارة على عملية الذوبان.

فإذا كـان ذوبان المادة فى المذيب يصحـبه انطلاق قدر من الحـرارة كمـا فى حالة ذوبان هدروكسـيد الكالسيـوم أو خلات الكالسيـوم فى الماء، فإن ارتفاع درجـة الحرارة سوف يقلل من ذوبان المادة فى المذيب.

وعلى العكس من ذلك، إذا كان ذوبان المادة فى المذيب يصحبه امتصاص قدر من الحرارة كما فى حالة ذوبان نترات البوتاسيوم فى الماء، فإن زيادة درجة الحرارة سوف تزيد من ذوبانية المادة فى المذيب.

أما إذا كان الاتزان بين غاز ذائب فى سائل ما، فإن رفع درجة الحرارة سوف يقلل من ذوبان الغاز ، على حين أن خفض درجة الحرارة سوف يساعد على زيادة ذوبان الغاز فى السائل.

ب - تأثير الضغط:

فى حالة الاتزان المتعلق بذوبان غاز فى سائل، فإن زيادة الضغط سوف تزيد من ذوبان الغاز، على حين أن تخفيف الضغط سوف يقلل من ذوبان الغاز فى السائل.

أما فى حالة ذوبان مادة جامدة فى سائل، فإن زيادة الضغط سوف تزيد من ذوبان المادة إذا كان ذوبانها فى السائل يؤدى إلى نقص فى حجم المحلول. أما إذا كان ذوبان المادة فى السائل يؤدى إلى حدوث زيادة فى الحجم، فإن زيادة الضغط سوف يكون لها تأثير عكسى، أى يقلل من ذوبان المادة فى السائل.

تطبيق مبدأ لوشاتلييه على الاتزانات الكيميائية:

أولا - تأثير درجة الحرارة:

أ- التأثير على الاتزان الكيميائى فى التفاعلات الطاردة للحرارة:

من أمثلة هذه التفاعلات تفاعل غاز الهدروچين مع غاز النتروچين لتكوين النشادر.

$$N_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H = -92\ KJ$$

وتتميز مثل هذه التفاعلات بأن حرارة تفاعلها تكون سالبة ($\Delta H^\circ < 0$)، ويمكن إعادة كتابة التفاعل السابق كما يلى:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H = 92\ KJ$$

وطبقا لمبدأ لوشاتلييه فإن هذا التفاعل الطارد للحرارة يتأثر بتغير درجة الحرارة، فإذا انخفضت درجة الحرارة تزاح حالة الاتزان فى الاتجاه الذى تنبعث فيه الحرارة، أى تزيد كمية النشادر المتكونة فى التفاعل، وعلى العكس من ذلك فإن ارتفاع درجة الحرارة يؤدى إلى زيادة معدل التفاعل العكسى وتفكك جزء من النشادر. ونظرا لأن غازى

الهدروچين والنتروچين لا يتفاعـلان معا إلا بعد تسخينهما لدرجة حرارة مـعقولة، فقد تبين أن أنسب درجة حرارة لتكوين النشادر هي نحو ٥٥٠° سلزيوس وتحت ضغط ٢٠٠ جو للحصول على نسبة ١٢ ٪ من النشادر.

ب ـ التأثير على الاتزان الكيميائى فى التفاعلات الماصة للحرارة:

ومن أمثلة هذه التفاعلات انحلال كربونات الكالسيوم إلى أكسيد الكالسيوم وثانى أكسيد الكربون.

$$Ca\,CO_3\,(s) \rightleftharpoons Ca\,O\,(s) + CO_2\,(g) \qquad \Delta H = +\,158\ KJ$$

وطبقا لمبدأ لوشاتلييه فإن زيادة درجة الحراة فى هذا التفاعل يزيد من الطاقة المتاحة لإجراء الانحلال، وبالتالى تزاح حالة الاتزان إلى جهة اليمين، أى يزيد تكوين غاز ثانى أكسيد الكربون، وبمعنى آخر يزداد انحلال كربونات الكالسيوم.

ويمكن تلخيص تأثيـر درجة الحرارة على حالات الاتزان الكيمـيائى بأنه فى حالة التفاعـلات الطاردة للحرارة، يؤدى رفع درجة الحرارة إلى إزاحـة الاتزان من اليمين إلى اليسار، على حين يؤدى خفض درجة الحرارة إلى إزاحة الاتزان من اليسار إلى اليمين.

أما فى حالة التفاعلات الماصـة للحرارة، فإن رفع درجة الحرارة يؤدى إلى إزاحة الاتزان من اليسار إلى اليمين، ويؤدى خفضها إلى إزاحة الاتزان من اليمين إلى اليسار.

ثانيا - تأثير الضغط:

للتعرف على مدى تأثيـر الضغط على الاتزان الكيميائى، يلزم معـرفة ما إذا كان التفاعل مصحوبا بنقصان فى الحجم أو بزيادة فيه. وعندما يكون التفاعل مصحوبا بزيادة فى الحجم، أى أن عـدد مولات المواد الغـازية الناتجة من التفـاعل يكون أكثـر من عدد مولات المواد الداخلة فـيه، فإن الزيادة فى الـضغط الكلى سوف تؤدى إلى إزاحـة حالة الاتزان من ناحية اليمين إلى ناحية اليسار.

أما عندما يكون التـفاعل مصحوبا بنقصان فـى الحجم، أى أن عدد مولات المواد الغازية الناتجة من التفاعل يكون أقل من عـدد مولات المواد الداخلة فيه، فإن الزيادة فى الضغط الكلى تؤدى إلى إزاحة حالة الاتزان من ناحية اليسار إلى ناحية اليمين.

وإذا أخذنا مثالا لذلك التفاعل الخاص بتكوين النشادر

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3\,(g)$$

نجد أن عدد مولات النشادر الناتجة (٢)، أقل من حاصل جمع مولات الهدروچين والنتروچين (٣ + ١ = ٤)، أى أن التفاعل يحدث مع نقصان فى الحجم. ويترتب على ذلك أن زيادة الضغط الكلى يتسبب فى إزاحة حالة الاتزان إلى الناحية التى يقل فيها الحجم إلى ناحية اليمين التى تتكون فيها النشادر، ولهذا فإن تحضير النشادر صناعيا يتم دائما تحت ضغط ٢٠٠ جو.

ثالثا - تأثير التركيز أو الضغوط الجزئية فى المواد الغازية:

إذا أضيف إلى تفاعل متزن كمية من إحدى المواد الناتجة فى هذا التفاعل، فإنه يحدث بعض الاختلال فى حالة الاتزان ويزاح الاتزان ناحية اليسار - كما سبق ذكره - فى حالة تفاعل تكوين خامس كلوريد الفوسفور.

أما فى حالة التفاعلات التى تدخل فيها أو تنتج منها غازات، فإن زيادة الضغط الجزئى لإحدى المواد الناتجة سوف يزيح حالة الاتزان من اليمين إلى اليسار، وإذا زاد الضغط الجزئى لإحدى المواد الداخلة فى التفاعل، فإن حالة الاتزان سوف تزاح من اليسار إلى اليمين.

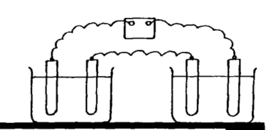
ويمكن تمثيل ذلك بتفاعل الكربون مع ثانى أكسيد الكربون لتكوين أول أكسيد الكربون.

$$C\,(s) + CO_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,CO\,(g)$$

فإن إضافة أول أكسيد الكربون إلى التفاعل يؤدى إلى إزاحة التفاعل إلى اليسار، وبالتالى يقل اختزال ثانى أكسيد الكربون، على حين أن إضافة قليل من غاز ثانى أكسيد الكربون إلى التفاعل المتزن يزيح التفاعل ناحية اليمين، أى إلى تكوين مزيد من أول أكسيد الكربون فتزداد عملية اختزال ثانى أكسيد الكربون.

الباب العاشر

الاتزان الأيونى



Ionic Equilibrium

استعرضنا فى الباب السابق أساسيات الاتزان الكيميائى فى الأنظمة المتواجدة فى حالة اتزان. وقد تم التركيز على الاتزانات المتجانسة فى الحالة الغازية، أو غير المتجانسة فى الاتزانات بين المواد الصلبة والمواد الغازية.

ويلاحظ أنه فى أغلب الحالات التى تمت دراستها كانت المواد الداخلة فى التفاعل أو الناتجة منه، فى صورة جزيئات غير متأينة. ونظرا لأن أغلب الاتزانات الكيميائية التى تحدث فى أوساط المحاليل المتجانسة تكون فى صورة متأينة، ولها تطبيقاتها الهامة فى الحياة العملية، بالإضافة إلى أنه فى حالات أخرى تكون هذه الاتزانات فى أوساط غير متجانسة مثل حالات ذوبان الأملاح فى المحاليل المشبعة، والتى يكون فيها الاتزان بين الأيونات وبين الأملاح الصلبة، ولها هى الأخرى استخدامات وتطبيقات عملية وصناعية عديدة، فقد أفرد هذا الباب لتطبيق أساسيات الاتزان الكيميائى على الأنظمة المتزنة التى تشتمل على جزيئات، وأيونات، ومواد صلبة فى المحاليل المائية.

وتنقسم المحاليل الإلكتروليتية إلى قسمين: يسمى الأول منهما بالمحاليل الإلكتروليتية القوية "Strong Electrolytes"، ويسمى القسم الثانى منهما باسم المحاليل الإلكتروليتية الضعيفة "Weak Electrolytes".

وتتميز المحاليل الإلكتروليتية القوية بأنها محاليل أملاح تتفكك تفككا كاملا فى الماء، ويترتب على ذلك أنه لا تكون هناك حالة اتزان فى هذه المحاليل، خاصة فى التركيزات التقليدية فى أغلب العمليات الكيميائية، ومع ذلك فقد دلت بعض البحوث الحديثة على أن هناك بعض الاتزانات فى مثل هذه المحاليل عندما تزداد تركيزات الأملاح فيها، ولكن مثل هذه المحاليل المركزة ليست محل الدراسة فى هذا الباب.

أما بالنسبة للمحاليل الإلكتروليتية الضعيفة فهى تتكون من محاليل أملاح غير متأينة تأينا كاملا فى الماء، وبذلك توجد حالات اتزان كثيرة فى مثل هذه المحاليل.

ومن أمثلة الإلكتروليتات القوية التى تتأين تأينا كاملا فى المحاليل، كلوريد الصوديوم $NaCl$، وحمض الكبريتيك H_2SO_4، وحمض النتريك HNO_3، وهدروكسيد الصوديوم $NaOH$.

أما الإلكتروليتات الضعيفة التى لا تتأين تأينا كاملا فى المحاليل فيمكن تمثيلها ببعض الأحماض العضوية مثل حمض أسيتيك CH_3COOH، أو ببعض القواعد الضعيفة مثل هدروكسيد الأمونيوم NH_4OH.

وعادة ما تتم دراسة الاتزان الأيونى بجمع الاتزانات الأيونية فى الأوساط المتجانسة معا فى مجموعة واحدة، وجمع الاتزانات الأخرى غير المتجانسة فى مجموعة ثانية وحدها.

الاتزان الأيونى المتجانس Homogeneous Ionic Equilibrium:

تشتمل هذه المجموعة على الاتزانات الناتجة من:

١ ـ تأين الأحماض الضعيفة فى المحاليل.

٢ ـ تأين القواعد الضعيفة فى المحاليل.

٣ ـ تأين الماء والرقم الهدروچينى.

٤ ـ تأثير الأيون المشترك.

٥ ـ الدلائل.

٦ ـ المحاليل المنظمة.

٧ ـ التميؤ أو التحلل المائى للأملاح.

الاتزان الأيونى غير المتجانس:

تتضمن هذه المجموعة الاتزانات الناتجة من ذوبان الأملاح الصلبة فى محاليلها المشبعة، وحدوث حالة من الاتزان بين الأيونات الذائبة وبين الملح الصلب غير الذائب في صورته الجزيئية. ومن الطبيعى أن نستعرض هنا ما يسمى بحاصل الإذابة وتأثير الأيون المشترك والرقم الهدروچينى على ذوبان هذه الأملاح وحالات اتزانها.

الاتزان الأيونى المتجانس

١ـ تأين الأحماض الضعيفة فى المحاليل المائية:

توجد الأحماض على عدة صور، فمنها ما يكون فى صورة غازية مثل كلوريد الهدروچين، ومنها ما يكون فى صورة سائلة مثل حمض النتريك وحمض الكبريتيك وحمض أسيتيك، ومنها أيضا ما يوجد فى صورة صلبة مثل حمض البنزويك وحمض الستريك.

ولن نتعرض هنا لتعريف الحمض من وجهات النظر المختلفة لبعض العلماء مثل «أرهينيوس»، و«لاورى»، و«برونشتد»، أو الأكسدة أو الاختزال، ولكننا سنركز على تأين الأحماض الضعيفة فى المحاليل، وتعطى حالات اتزان بين أيوناتها وبين جزيئاتها غير المتأينة.

وجدير بالذكر أن بعض هذه الأحماض تتأين فى الماء لتعطى اتزان أيونى واحد كما فى حالة حمض أسيتيك، ويعطى بعضها الآخر عدة اتزانات أيونية، مثل حمض الكبريتيك الذى يعطى اتزانان، وحمض الفوسفوريك الذى يعطى ثلاثة اتزانات. وعادة ما تسمى هذه الأحماض التى تعطى أكثر من اتزان واحد فى محاليلها، باسم الأحماض عديدة البروتون، أو عديدة القاعدية وستتناول دراستها فيما بعد.

أما بالنسبة لحمض ضعيف مثل حمض أسيتيك، فإنه يتأين فى الماء طبقا للمعادلة التالية:

$$CH_3\,COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3\,COO^-$$

حيث H_3O^+ هو أيون الهدرونيوم، و$CH_3\,COO^-$ هو أيون الأسيتات، ويمكن تبسيط المعادلة السابقة كما يلى:

$$CH_3\,COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3\,COO^-$$

ويمكن التعبير عن حالة الاتزان كما يلى:

$$K_a = \frac{[H^+]\,[CH_3\,COO^-]}{[CH_3\,COOH]}$$

ويمكن استبدال معادلة حمض أسيتيك بمعادلة عامة لكل حمض ضعيف (HA)، حيث إن مثل هذه الأحماض لا تتأين تأينا كاملا فى المحاليل المائية، وإنما يبقى الجزء الأكبر منها على هيئة جزيئات غير متفككة أو غير متأينة، وبذلك تصبح المعادلة:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على حالة الاتزان الأيونى للحمض نحصل على ثابت اتزان الحمض (K_a) كما يلى:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

وإذا فرضنا أن تركيز الحمض الابتدائى هو (Ca) فإن الجزء غير المتأين المتبقى من الحمض وهو [HA] يمكن حسابه كما يلى:

$$[HA] = Ca - [H^+]$$

ونظرا لأن تركيز أيون الهدروچين يساوى تركيز أيون الأسيتات أو أيون الحمض، أى أن: $[A^-] = [H^+]$

فإنه يمكن إعادة كتابة المعادلة السابقة (معادلة K_a) على الوجه التالى:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[Ca - H^+]}$$

وفى حالة الأحماض الضعيفة تكون قيمة الثابت (K_a) صغيرة نسبيا وبذلك يمكن إهمال قيمة $[H^+]$ لصغرها بالنسبة للتركيز الأصلى للحمض وتصبح المعادلة كما يلى:

$$K_a = [H^+]^2 / Ca$$

أى أن $$[H^+]^2 = K_a\, Ca$$

$$\therefore \quad [H^+] = \sqrt{K_a\, Ca}$$

وتستخدم هذه المعادلة فى حساب ما يسمى بالرقم الهدروچينى (pH) الذى ستتم دراسته من خلال تأين الماء.

٢-تأين الماء K_w:

من المعروف أن الماء النقى ردىء التوصيل للتيار الكهربائى، مما يدل على أن تأين الماء ضعـيف جدا، وأن عدد الأيونات الناتجة قـليل جدا. وإذا افترضنا أن جـزيئات الماء تتأين إلى أيونات هدروچين وأيونات هدروكسـيد فإنها توجد فى حالة اتزان بـعضها مع بعض كما يلى:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$



وبتطبيق قانون فعل الكتلة

$$K= \frac{[H^+] [OH^-]}{[H_2O]}$$

ونظرا لضعف تأين الماء، فإن تركيز جـزيئات الماء غير المتأينة $[H_2O]$ يكاد يكون ثابتا، وبذلك يمكن صياغة المعادلة السابقة على الوجه التالى:

$$K_W = K [H_2O] = [H^+] [OH^-]$$

ويسمى (K_W) بثابت تأين الماء، وقيمته نحو ١,٠ × ١٠^-١٤ عند درجة ٢٥°س. وهذه القيمـة تم حسابها من قـيمة (K) عند ٢٥°س وقيمـتها ١,٨ × ١٠^-١٦، وقيمة تركيز $[H_2O]$ عند نفس الدرجة نحو ٥٥,٥ مول لكل لتر.

وتعتمد قيمة (K_W) على درجة الحرارة، وتتغـير بتغيرها. وإذا اعتـبرنا أن تركيز كل من أيون الهدروچين وأيون الهدروكسيد متساوية فإن (K_W) تصبح:

$$K_W = [H^+]^2 = [OH^-]^2 = 10^{-14}$$

أى أن تركيز كل من $[H^+]$ يساوى $[OH^-]$ = ١٠^-٧ مول لكل لتر.

ونظرا لصغر هذه التركيزات فقد استخدم مـقياس جديد للتعبير عن تركيز كل من أيون الهدروچين أو أيون الهدروكسيـد، وهو ما يسمى بالرقم الهدروچينى pH أو الرقم الهدروكسيلى pOH.

ويعبر رياضيا عن قيمة الرقم الهدروچينى كما يلى:

$$pH = - \log [H^+]$$

وبناء على ذلك يكون الرقم الهدروچينى للماء النقى

$$pH = - \log 10^{-7} = 7.0$$

ويتـضح من هذه المعـادلة أن الرقم الهـدروچينى للمـاء المتعـادل هو ٧، وكلمـا صغرت قيمة الرقم الهدروچينى عن الرقم ٧، كان المحلول حمضيا، على حين أن زيادة الرقم الهـدروچينى على الرقم ٧ تدل على أن المحـلول قلويا، وبذلك يسـتخـدم الرقم الهدروچينى معيارا لحمضية أو قلوية المحاليل المائية.

أقل من ٧ > $pH = 7$ > أكبر من ٧

حمضى متعادل قلوى

ويمكن استخدام معيار مماثل، وهو الرقم الهدروكسيلى pOH ويعرف كما يلى:

$$pOH = -\log [OH^-]$$

ونظرا لأن $(K_W) = 10^{-14}$

$$K_W = [H^+] = [OH^-] = 10^{-14}$$

$$\therefore \quad pH + pOH = 14$$

وبذلك فإنه إذا تم حساب قيمة pH يمكن حساب قيمة pOH، والعكس صحيح.

وفيما يلى بعض الأمثلة التى توضح كيفية حساب كل من pH، pOH لمحاليل حمضية أو قاعدية قوية، وكذلك لمحاليل حمضية أو قلوية ضعيفة.

مثال (١):

احسب قيمة pH، pOH لكل من المحاليل التالية:

أ - ٠,٠١ مول لكل لتر من حمض HCl.

ب - ٠,٠١ مول لكل لتر من القاعدة NaOH.

جـ - ٠,٠١ مول لكل لتر لحمض ضعيف HA يبلغ ثابت تأينه $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$.

الحل:

أ - ٠,٠١ مول لكل لتر من محلول حمض الهدروكلوريك HCl، يعنى أن تركيز أيون الهدروچين $[H^+]$ هو أيضا ٠,٠١؛ لأن HCl يتأين تأينا كاملا.

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

$$0.01\ mol/L \quad 0.01 \quad 0.01$$

$pH = -\log [H^+]$ أى $pH = -\log (0.01)$

$$pH = -\log 10^{-2} = 2$$

$$\therefore \quad pOH = 14 - 2 = 12$$

ب - نظرا لأن هدروكسيد الصوديوم NaOH كاملة التأين فى الماء، فهذا يعنى أن تركيز أيون الهدروكسيد $[OH^-]$ هو أيضا ٠,٠١ .

$$NaOH \longrightarrow Na^{+} + OH^{-}$$

0.01 mol/ L 0.01 0.01

$\therefore$ $pOH = - \log [OH^{-}] = - \log 10^{-2} = 2$

و $pH = 14 - 2 = 12$

جـ - نظرا لأن الحمض (HA) حمض ضعيف وثابت تأينه Ka = ١,٨ × ١٠^-٥
فهذا يعنى أنه لا يتأين تأينا كاملا، ويوجد فى حالة الاتزان التالية:

$$HA \rightleftharpoons H^{+} + A^{-}$$

$$\therefore \quad K_a = \frac{[H^{+}][A^{-}]}{[HA]}$$

وبتطبيق المعادلة التى سبق استنباطها وهى:

$$[H^{+}] = \sqrt{K_a \, C_a}$$

حيث Ca هو التركيز الابتدائى للحمض الضعيف:

$$\therefore \quad [H^{+}] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.01}$$

$$= \sqrt{1.8 \times 10^{-7}} = \sqrt{18 \times 10^{-8}}$$

$$= 4.2 \times 10^{-4}$$

$$pH = - \log 4.2 \times 10^{-4} = 4 - \log 4.2$$

$$= 4 - 0.62 = 3.38$$

مثال (٢):

إذا كان تركيـز أيون الهدروچين (pH) لمحلول مائى من حـمض ضعيف (HX) تركيزه الابتدائى ١, ٠ مول لكل لتر، هو ٣,٣ . احسب ثابت تأين الحمض.

الحل: معادلة تأين الحمض الضعيف هى:

$$HX \rightleftharpoons H^{+} + X^{-}$$

$$pH = 3.3 \quad \therefore \quad [H^{+}] = 10^{-3.3} = 5 \times 10^{-4} M$$

وحيث إن $[H^{+}] = [X^{-}]$

$$\therefore \quad K_a = [H^{+}]^2 / Ca - [H^{+}]$$

حيث (Ca) هى تركيز الحمض الابتدائى مع إهمال تركيز $[H^+]$ بالنسبة لقيمة (Ca) كما ذكرنا من قبل.

$$\therefore \quad K_a = (5 \times 10^{-4})^2 / 0.1 = 2.5 \times 10^{-6}$$

ويلاحظ أن هناك حالات خاصة لا يجوز فيها إهمال قيمة $[H^+]$ بالنسبة إلى (Ca) كما سنرى فيما بعد.

٣ـ تأين القواعد الضعيفة K_b:

يمكن تطبيق القواعد السابقة، والخاصة بالأحماض الضعيفة. على القواعد الضعيفة، وأكثر أمثلة هذه القواعد شيوعا هى هدروكسيد الأمونيوم، وثابت تأينها كما يلى:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة فإن ثابت الاتزان K_b هو:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

ويمكن تبسيط هذه المعادلة بالتعبير عنها كما يلى:

$$K_b = [NH_4^+][OH^-] / [NH_3]$$

وتتغير قيمة ثابت التأين بتغير درجة الحرارة كما فى حالة الأحماض الضعيفة.

مثال (٣):

احسب الأس الهدروچينى pH لمحلول هدروكسيد الأمونيوم تركيزه ٠,١ مول لكل لتر علما بأن K_b = ١,٨ × ١٠$^{-٥}$.

الحل:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

	NH_4OH	NH_4^+	OH^-
عند الابتداء	0.1 mol / L	-	-
عند الاتزان	0.1 - X	X	X

$$\therefore \quad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{X^2}{0.1 - X}$$

وبإهمال قيمة (X) بالنسبة لقيمة (٠,١) تصبح المعادلة كما يلى:

$$\therefore \quad K_b = X^2 / 0.1 = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \quad [X^2] = (1.8 \times 10^{-5})(0.1) = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$X = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.34 \times 10^{-3}$$

ويعني ذلك أن $[OH^-] = [NH_4^+] = 1.34 \times 10^{-3}$

$$\therefore \quad pOH = -\log 1.34 \times 10^{-3}$$

$$= 3 - \log 1.34 = 2.87$$

$$\therefore \quad pH = 14 - 2.87 = 11.3$$

ويمكن تعميم قيمة ثابت تأين القاعدة الضعيفة إذا أخذنا المعادلة التالية كصورة عامة لتأين أي قاعدة ضعيفة (BOH):

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

$$\therefore \quad K_b = [B^+][OH^-] / [BOH]$$

وإذا أخذنا (C_b) على أنها التركيز الابتدائي للقاعدة، وأهملنا قيمة $[OH^-]$ بالنسبة إلى (C_b) كما فعلنا في حالة الأحماض الضعيفة، واعتبرنا أن تركيز $[OH^-]$ يساوي تركيز $[B^+]$، فإننا نحصل على المعادلة التالية:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b - [OH^-]} \approx \frac{[OH^-]^2}{C_b}$$

$$\therefore \quad [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C_b}$$

٤ - تأثير الأيون المشترك على تأين حمض ضعيف أو قاعدة ضعيفة:

"The Common Ion Effect"

إذا كان لدينا حمض ضعيف متأين تأينا جزئيا، وتوجد به حالة اتزان بين الأيونات وبين جزيئات الحمض غير المتأينة، ثم أضفنا إلى هذا النظام إلكتروليت قوي به شق مشترك بينه وبين الحمض الضعيف، فإنه طبقا لقاعدة لوشاتلييه سيزداد تركيز هذا الشق المشترك (أو الأيون المشترك) في المحلول، وسوف تحاول حالة الاتزان تصحيح هذا الوضع بامتصاص جزء من هذا الأيون المشترك على هيئة جزيئات غير متأينة من جزيئات الحمض، وتقلل بذلك من تأثير هذا الأيون المشترك.

ويحدث نفس الأثر بالنسبة للقاعدة الضعيفة، فإن إضافة إلكتروليت قوي إلى هذه القاعدة سوف يقلل من تأينها بشرط وجود أيون مشترك بينهما. وفيما يلي بعض الأمثلة لتوضيح هذه الحالات.

عند إضافة أسيتات الصوديوم إلى محلول حمض أسيتيك، ولكل منهما تركيز محدد ومعلوم، فإن المعادلات الكيميائية التالية تدل على ما يحدث فى هذا المحلول:

بالنسبة لحمض أسيتيك $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$

بالنسبة لأسيتات الصوديوم $CH_3COONa \rightleftharpoons Na^+ + CH_3COO^-$

ونظرا لأن أسيتات الصوديوم إلكتروليت قوى، فإنها سوف تتأين تأينا كاملا فى المحلول، وبذلك يكون هناك أيون مشترك بين الملح والحمض، وهو أيون الأسيتات (CH_3COO^-). ونظرا لزيادة تركيز أيون الأسيتات فى المحلول، فإن حالة الاتزان ستزاح جهة اليسار مما يؤدى إلى تقليل تأين الحمض. وبتطبيق قانون فعل الكتلة:

$$K_b = [H^+][CH_3COO^-] / [CH_3COOH]$$

سيكون تركيز أيون الأسيتات مختلفا عن تركيز أيون الهدروچين، حيث إن أيون الأسيتات نتج عن تأين كل من الحمض والملح، ويمكن إهمال الجزء الناتج من تأين الحمض إذا قورن بأيون الأسيتات الناتج من تأين الملح، خاصة عند وجود تركيز عال من هذا الأخير.

مثال (٤):

احسب الرقم الهدروچينى pH لمحلول ١,٠ مول / لتر من حمض أسيتيك بعد أن أضيفت إليه ١٥,٠ مول / لتر من أسيتات الصوديوم.

الحل: لحساب الرقم الهدروچينى pH لهذا المحلول، يجب حساب تركيز أيون الهدروچين $[H^+]$ أولا. ونظرا لأن ملح أسيتات الصوديوم كامل التأين، فإن تركيز أيون الأسيتات سيكون هو نفسه تركيز الملح، وذلك طبقا للمعادلة التالية:

$$\underset{0.15\,M}{CH_3COONa} \longrightarrow \underset{0.15\,M}{Na^+} + \underset{0.15\,M}{CH_3COO^-}$$

وحيث إن ثابت تأين الحمض

$$K_a = [H^+][CH_3COO^-] / [CH_3COOH] = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \quad [H^+] = K_a \, [CH_3COOH] / [CH_3COO^-]$$

$$= (1.8 \times 10^{-5})(0.1) / 0.15 = 1.2 \times 10^{-5}$$

أى أن

$$pH = -\log[H^+] = -\log 1.2 \times 10^{-5}$$

$$= 5 - \log 1.2$$

ويمكن دراسة تأثير الأيون المشترك على تأين القواعد الضعيفة بنفس الأسلوب المتبع فى حالة الأحماض الضعيفة.

ومثال ذلك القاعدة الضعيفة هدروكسيد الأمونيوم NH_4OH عندما يضاف إليها فى المحلول أحد الأملاح الذى يشترك معها فى أيون الأمونيوم، مثل كلوريد الأمونيوم، وتعبر المعادلات التالية عن الأيونات الموجودة بهذا المحلول:

$$NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

وبتطبيق قانون فعل الكتلة على تأين القاعدة الضعيفة:

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

ويؤخذ تركيز أيون الأمونيوم على أنه نفس تركيز الملح المشترك مع القاعدة أى كلوريد الأمونيوم، ثم يعوض فى المعادلة بقيم (K_b)، $[NH_4OH]$، ويحسب تركيز أيون الهدروكسيد $[OH^-]$، ومنه يمكن حساب pOH، ثم حساب pH لهذا المحلول.

٥- الدلائل Indicators:

الأدلة عبارة عن أحماض عضوية ضعيفة، أو قواعد عضوية ضعيفة تتأين تأينا جزئيا فى المحاليل، ويتغير لونها بتغير تركيز أيون الهدروچين. وغالبا ما يستخدم دليل أو أكثر فى عمليات المعايرة بين الأحماض والقواعد فى الكيمياء التحليلية لتعيين نقطة التكافؤ.

ويمكن التعبير عن الاتزان الأيونى الحادث نتيجة تفكك الدليل (HIn) على النحو التالى:

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

وطبقا لقاعدة لوشاتلييه، فإن تركيز أيون الهدروچين فى المحلول سيحدد اتجاه هذا الاتزان، إما إلى اليسار فى حالة وجود تركيز كبير من أيون الهدروچين $[H^+]$، أى عندما يكون الرقم الهدروچينى (pH) للمحلول أقل من ٧، وإما فى اتجاه اليمين عند انخفاض تركيز أيون الهدروچين، أى عندما يكون الرقم الهدروچينى للمحلول (pH) أكبر من ٧ .

ونظرا لأن لون الأيون السالب للدليل (In^-) يختلف عن لون جزىء الدليل غير المتأين (HIn) فإنه عند نقطة معينة فى عملية المعايرة بين الأحماض والقواعد، يتغير لون الدليل، ولذلك تسمى هذه النقطة بنقطة التكافؤ.

ولكل دليل مدى معين من الرقم الهدروچينى يتغير فيه لونه بوضوح، ومثال ذلك الدليل المعروف باسم المثيل الأحـمر، فهو أحمر اللون فى صورتـه غير المتأينة (HIn)، ويتـحـول إلى اللون الأصـفـر عند تأينه إلى (In^-)، وهو يعـمل فى مـدى من الرقم الهدروچينى يقع بين ٤,٣ ـ ٦,٣ .

كذلك المثيل البـرتقالى، وهو قلوى ضعيف، فلون جـزيئاته غير المتـأينة أصفر، ويتـحول إلى اللون الأحـمـر عند تأينه، وهو يصلح للاستـخدام فى مـدى من الرقم الهدروچينى يقع بين ٣,١ - ٤,٤ .

٦-المحاليل المنظمة Buffer Solutions:

المحلول المنظم عبـارة عن محلول يقاوم التغيـر فى الرقم الهدروچينى pH عندما تضاف إليه كميات قليلة من حمض قوى أو من قاعدة قوية.

وتقع أهمية هذه المحاليل المنظمـة فى أن كثيرا من التفاعلات الكيـميائية لا تحدث إلا فى وسط يكون فيه الرقم الـهدروچينى ثابتا إلى حد ما. ولا يتـغير إلا تغيرا طفـيفا عند إضافة حمض أو قاعدة إليه. كذلك هناك كثيرا من العمليات الكيميائية الحيوية التى تحدث فى أجسـام الكائنات الحية تحتـاج إلى مثل هذه المحاليل المنظمـة، ومثال ذلك دم الإنسان فـهو من المحاليـل المنظمة التى لها رقم هدروچـينى يتراوح بين ٧,٣ ـ ٧,٥ . ويضاف إلى ذلك أن كثيرا من عمليات الكيمياء التحليلية مثل عمليات الترسيب وغيرها تحدث عند قيم بعينها من الرقم الهدروچينى.

ويتكون المحلول المـنظم من خليط من مـادتين، إحـداهمـا عـبـارة عن حـمض ضعيف، والأخرى ملـح من أملاح هذا الحمض، أو يتكون من قاعدة ضعـيفة مع أحد أملاحها.

وفيما يلى بعض الأمثلة للمحاليل المنظمة:

١ ـ حمض الكربونيك + كربونات الصوديوم.

٢ ـ حمض أسيتيك + أسيتات الصوديوم.

٣ ـ حمض ستريك + سترات ثنائى الصوديوم.

٤ ـ هدروكسيد الأمونيوم + كلوريد الأمونيوم.

٥ ـ حمض الهدروفلوريك + فلوريد الصوديوم.

٦ ـ حمض الهدروسيانيك + سيانيد الصوديوم.

وعادة ما يحتوى المحلول المنظم على تركيزات عالية نسبيا من كل من الحمض الضعيف وملحه.

وفيما يلى بيان لكيفية حساب الرقم الهدروچينى فى محلول منظم يتكون من حمض أسيتيك وأسيتات الصوديوم بتركيز متساو من كل منهما.

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

$$CH_3COONa \rightleftharpoons Na^+ + CH_3COO^-$$

فإذا كان تركيز الحمض ١ مول / لتر، وتركيز الأسيتات ١ مول / لتر، وثابت تأين حمض أسيتيك هو ١,٨ × ١٠^-٥^ (Ka).

$$\therefore \quad 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

وبما أن $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$

$$\therefore [H^+] = 1.8 \times 10^{-5}\ M$$

$$pH = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.74$$

وحتى تصبح مهمة حساب الرقم الهدروچينى لأى محلول منظم أكثر سهولة، فإننا نستخدم قيمة جديدة هى (pK) لإلكتروليت ضعيف بنفس الأسلوب الذى تم به تعريف الرقم الهدروچينى pH حيث:

$$pK = -\log K$$

باعتبار أن (K) هو ثابت الإلكتروليت الضعيف، فإذا كان هذا الإلكتروليت حمضا يسمى (K_a)، وإذا كان قاعدة سمى (K_b).

ويمكن إيجاد علاقة بين pH، pK بالنسبة لتركيزات الحمض الضعيف وملحه كما يلى:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$NaA \rightleftharpoons Na^+ + A^-$$

$$\therefore \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

وبأخذ لوغاريتم الطرفين

$$-\log K_a = -\log [H^+] - \log [A] / [HA]$$

$$\therefore \quad pK = pH - \log [HA] / [A^-]$$

$$\therefore \quad pH = pK_a + \log [A^-] / [HA]$$

وبصفة عامة، يفضل أن تكون النسبة بين $[A^-] / [HA]$ فى المحاليل المنظمة ما بين ١,٠ ، ١٠، وهذا يعطى ما يسمى مدى الرقم الهدروچينى لأى محلول منظم. وإذا استخدمنا هاتين النسبتين بالنسبة لمحلول منظم يتكون من خليط من حمض أسيتيك وأسيتات الصوديوم، نجد أن مدى الرقم الهدروچينى الخاص به يقع بين ٣,٧ ـ ٥,٦ .

مثال (٥):

احسب تركيز كل من حمض الهدروسيانيك وملحه اللازمين لتحضير محلول منظم منهما رقمه الهدروچينى ٣,٥، علما بأن ثابت تأين حمض الهدروسيانيك (K_a) هو ١,٢ × ١٠^-٤ .

الحل:

$$\because \; pH = 3.5 \quad \therefore [H^+] = 10^{-3.5}$$

أو

$$= 3.2 \times 10^{-5}\ M$$

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

$$\therefore \quad \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = 1.2 \times 10^{-4}$$

$$\therefore \quad (3.2 \times 10^{-4}) \frac{[CN^-]}{[HCN]} = 1.2 \times 10^{-4}$$

$$\therefore \quad \frac{[CN^-]}{[HCN]} = 0.38$$

ويعنى ذلك المحلول المنظم الذى تصل فيه النسبة بين حمض الهدروسيانيك وملحه إلى ٠,٣٨ سيكون رقمه الهدروچينى ٣,٥ .

ويمكن إيجاد هذه النسبة مباشرة باستخدام المعادلة العامة التى سبق استنباطها وهى:

$$pH = pK_a + \log [A^-] / [HA]$$

وإذا اعتبرنا $CN^- = A^-$ ، $HCN = HA$

$$\therefore \quad pH = pK_a + \log [CN^-] / [HCN]$$

$$3.5 = 3.92 + \log [CN^-] / [HCN]$$

$$\therefore \quad [CN^-] / [HCN] = 0.38$$

وهى نفس النتيجة السابقة.

مثال (٦):

إذا كان ثابت تأين حمض الهدروفلوريك هو ٣,٥٣ × ١٠$^{-٤}$. احسب قيمة الرقم الهدروچينى pH لمحلول منظم من خليط من ١٢٥, ٠ مول من هذا الحمض مع ٢٥, ٠ مول من فلوريد الصوديوم فى ٢٠٠ سم^{٣} محلول كلى.

الحل: باستخدام المعادلة العامة:

$$pH = pK_a + \log [F^-] / [HF]$$

$$pK_a = - \log\ 3.53 \times 10^{-4} = 3.45$$

$$[HF] = \frac{0.125}{200} \times 1000 = 0.625\ M$$

$$[F^-] = \frac{0.25}{200} \times 1000 = 1025\ M$$

$$\therefore \quad pH = 3.45 + \log \frac{1.25}{0.625} = 3.75$$

٧ـ التحلل المائى للأملاح (التميؤ) Hydrolysis of Salts:

المقصود بالتحلل المائى للملح، تفاعل الماء مع أحد شقى الملح أو مع كلاهما. وحيث إن كل ملح من الأملاح يتكون من شق حمضى وآخر قاعدى، فإن نتيجة هذا التفاعل مع الماء سوف تتوقف على نوع هذا الملح.

وفيما يلى الأنواع المحتملة لهذه الأملاح:

أ ـ ملح يتكون باتحاد حمض ضعيف مع قاعدة قوية مثل سيانيد الصوديوم NaCN أو كربونات البوتاسيوم K_2CO_3، أو أسيتات الصوديوم CH_3COONa.

ب ـ ملح يتكون باتحاد حمض قوى مع قاعدة ضعيفة مثل ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl.

جـ ـ ملح يتكون باتحاد حمض قوى وقاعدة قوية مثل ملح الطعام، كلوريد الصوديوم، أو نترات الصوديوم $NaNO_3$، أو كبريتات البوتاسيوم K_2SO_4.

د ـ ملح يتكون باتحاد حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة مثل ملح أسيتات الأمونيوم CH_3COONH_4، أو سيانيد الأمونيوم NH_4CN.

والشق الذى يتحد بالماء فى المجموعة (أ) هو الأيون السالب للحمض الضعيف؛ وذلك لأن الشق الموجب للقاعدة القوية يبقى متأينا كما هو فى الماء.

$$CN^- + HOH \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$CO_3^{--} + HOH \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

وفيما يلى مثال لحساب قيمة الرقم الهدروچينى pH لمحلول ملح يتحلل مائيا، ويتحد فيه الأنيون (الشق السالب) بالماء:

مثال (٧):

احسب الرقم الهدروچينى pH لمحلول مائى من ٠,١ مول / لتر من أسيتات الصوديوم، علما بأن ثابت تأين حمض أسيتيك Ka هو ١,٧٥ × ١٠^{-٥}.

الحل: معادلة التحلل المائى هى:

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$\therefore \quad K = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[H_2O][CH_3COO^-]}$$

ونظرا لثبات تركيز الماء، فيمكن ضرب تركيزه فى قيمة الثابت (K) لتعطى ثابتا جديدا يسمى ثابت التحلل المائى (K_H) [H = Hydrolysis].

$$\therefore \quad K_H = K[H_2O] = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \quad \ldots\ldots (١)$$

وحيث إن ثابت الماء $\quad K_W = [H^+][OH^-]$

فإنه يمكن ضـرب البسط والمقام فى معـادلة ثبت التحلل المائى (K_H) فى تركيز أيون الهدروچين [H^+] لتصبح على النحو التالى:

$$K_H = \frac{[OH^-]\,[H^+]\,[CH_3\,COOH]}{[CH_3\,COO^-]\,[H^+]}$$

وحيث إن ثابت تأين حمض أسيتيك K_a هو:

$$K_a = \frac{[H^+]\,[CH_3\,COO^-]}{[CH_3\,COOH]}$$

نجد أن:

$$K_H = K_W \;/\; K_a$$

وحيث إننا نعلم قيمة (K_a) وهى ١,٧٥ × ١٠^-٥، وأن تركيز أيون الهدروكسيد يساوى تركيز الحـمض الضعيف غير المتأين، فإنه يمكن حسـاب قيمة (K_H) فى المعادلة السابقة.

$$K_H = \frac{K_W}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}}$$

وبالتعويض فى المعادلة (رقم ١) السابقة.

$$\therefore \quad K_H = \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = \frac{[OH^-]^2}{C_S}$$

حيث (C_S) هو تركيز [$CH_3\,COO^-$] وهو تركيز الملح الناتج من التحلل المائى.

$$\therefore \quad [\,OH^-] = \sqrt{K_H \,.\, C_S}$$

$$\therefore \quad [\,OH^-] = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} \times 0.1} = \sqrt{0.57 \times 10^{-10}}$$

$$= \sqrt{0.57 \times 10^{-5}}$$

$$\therefore \quad pOH = -\log\,(0.57)^{0.5}\;(10^{-5}) = 5.12$$

$$\therefore \quad pH = 14 - 5.12 = 8.88$$

وإذا أخذنا الـنوع الثانى من الأمـلاح التى تتكون باتحاد حـمض قوى مع قـاعدة ضعيـفة (مجموعـة ب) مثل كلوريد الأمونيوم، فـإن شق القاعدة الضعـيفة، وهو أيون الأمونيوم الموجب، هو الذى يتحد بمجموعة الهدروكسيد فى الماء كما يلى:

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

ويمكن باتباع نفس الخطوات التى سبقت فى حالة النوع الأول (أ)، أن نجد علاقة بين تركيز أيون الهدروچين وكل من تركيز الملح، وقيمة (K_b)، وقيمة (K_W) كما يلى:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_W \cdot C_b}{K_b}}$$

حيث (C_b) تركيز الملح، و(K_b) ثابت تأين القاعدة، و(K_W) ثابت تأين الماء.

أما النوع الثـالث من الأملاح من المجمـوعة (جـ) التى تتكون من حـمض قوى وقاعدة قوية، مثل كلوريد الصوديوم، فلا يتحد الأيون الموجب بأيون الهدروكسيد، ولا يتحـد الأيون السالب بأيون الهدروچين فى الماء؛ لأن كـلا من الحمض القوى والقـاعدة القوية يبـقى متأينا فى الماء. ولهذا نجـد أن محلول مثل هذه الأملاح يكون مـتعادلا ولا يزيد فيه تركيز أيون الهدروچين على تركيز أيون الهدروكسيد أو العكس.

أما بالنسبة للنوع الرابع من الأملاح من المجموعة (د)، وهى الأملاح التى تتكون باتحاد حمض ضعيف مع قاعدة ضعـيفة مثل أسيتات الأمونيوم CH_3COONH_4، فإن كلا من الشقين المكونين للحمض يحدث له تميؤ، أى يتفاعل مع الماء كما يلى:

$$CH_3COONH_4 \rightleftharpoons CH_3COO^- + NH_4^+$$

$$HOH \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$\downarrow\uparrow \qquad \downarrow\uparrow$$

$$CH_3COOH \qquad NH_4OH$$

ويمكن استنباط قانون عـام لهذه الأملاح لتعيين قيمة تركيـز أيون الهدروچين كما يلى:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a K_W}{K_b}}$$

حيث (K_a) هو ثابت تأين الحمض، و(K_b) ثابت تأين القاعدة، و(K_W) ثابت تأين الماء.

٨ـ الأحماض عديدة البروتون Polyprotic Acids:

الأحماض عديدة البروتون هى الأحماض التى تحتوى جزيئاتها على أكثر من ذرة هدروچين، ومن أمثلتها حمض الكبريتيك H_2SO_4، وحمض الفوسفوريك H_3PO_4، وحمض الأكزاليك وغيرها.

وتتأين مثل هذه الأحماض فى المحاليل على خطوات تبعا لعدد ذرات الهدروچين الموجودة بجزيئاتها، ولكل خطوة من هـذه الخطوات ثابت تأين خاص بها، ومثال ذلك حمض الكربونيك H_2CO_3 الناتج من ذوبان غاز ثانى أكسيد الكربون فى الماء، فهو يتأين على خطوتين هما:

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

ويكون ثابت التأين الأول له وهو Ka_1 مساويا ٤,٢ × ١٠^-٧ ويعطى بالمعادلة التالية:

$$Ka_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.2 \times 10^{-7}$$

أما خطوة التأين الثانية فهى:

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

وقيمة ثابت التأين الثانى Ka_2 = ٤,٨ × ١٠^-١١.

$$Ka_2 = \frac{[H^+][CO_3]^{2-}}{[H_2CO_3^-]} = 4.8 \times 10^{-11}$$

ومن الأمثلة الهامة التى لها تطبيقات عديدة، تأين كبريتيد الهدروچين، وهو حمض ضعيف H_2S، ويحدث ذلك على خطوتين:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + SH^- \qquad Ka_1 = 1.1 \times 10^{-7}$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad Ka_2 = 1.0 \times 10^{-14}$$

وأهم التطبيقات الخاصة بتأين كبريتيد الهدروچين هى استخدامه فى ترسيب الشقوق القاعدية المختلفة للأملاح تحت ظروف معملية مناسبة لكل منها.

مثال (٨):

احسب تركيز كل من $[H_2S]$، $[S^{2-}]$، $[HS^-]$، $[H^+]$، فى محلول مائى من كبريتيد الهدروچين H_2S تركيزه ١,٠ مول / لتر عند درجة حرارة ٢٥°س، علما بأن ثابت التأين (Ka_1)، (Ka_2) لهذا الحمض هما ١,١ × ١٠^-٧، ١,٠ × ١٠^-١٤ على الترتيب عند ٢٥°س.

الحل:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$$

	H_2S	H^+	HS^-
التركيز عند الابتداء	0.1 M	-	-
التركيز عند الاتزان	0.1 - X	X	X

وإذا أهملنا قيمة (X) بالنسبة للتركيز الابتدائى لكبريتيد الهدروچين، وقيمته ١,٠ مول / لتر، فإن ثابت الاتزان (K_{a_1}) يصبح كما يلى:

$$1.1 \times 10^{-7} = [H^+][HS^-] / [H_2S] = X^2 / 0.1$$

$$\therefore \quad X = [H^+] = [HS^-] = 1.1 \times 10^{-8}$$

$$= 1.0 \times 10^{-4}\ M$$

أما بالنسبة لثابت الاتزان الثانى (K_{a_2}) الخاص بالاتزان الأيونى

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$$

فإن الكميــة الأصلية من $[H^+]$، $[HS^-]$ هى نفسهــا الناتجة من الاتزان الأيونى الأول، وبذلك يكون تركـيـز كل منـها فـى الاتزان الأيونى الثـانى هو ١,٠ × ١٠^-٤^ مول/لتر.

$$\therefore \quad K_{a_2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$= \frac{(1 \times 10^{-4})[S^{2-}]}{(1 \times 10^{-4})} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\therefore \quad [S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14}$$

أى أن $[S^{2-}]$ هو نفس قيمة ثابت التأين الثانى (K_{a_2}).

الاتزان الأيونى غير المتجانس

أنظمة الاتزان الأيونى غـير المتجـانس هى أنظمة تنشأ فـيها حـالة اتزان بين مواد شـحيـحة الـذوبان، وبين مكوناتهـا من الأيونات الموجودة بالمحـلول. ولهذه الأنظمـة تطبيقات عديدة فى بعض القياسات الوصفية والكمية لتحديد الأيونات الذائبة.

حاصل الإذابة Solubility Product:

عندما يحدث اتزان بين أحد الأملاح شحيحة الذوبان، وهو فى حالته الصلبة مع محـلوله المائى المشبع بأيوناتـه، توصف عمليـة الاتزان فى هذه الحالة بأنهـا اتزان غـير

متجانس. وعند تطبيق القوانين الأساسية للاتزان الكيميائى على مثل هذا الاتزان، نحصل على ثابت اتزان له علاقة بذوبانية الملح يعرف باسم «حاصل الإذابة» ويرمز له بالرمز (K_{sp}).

ويعتبر كلوريد الفضة أحد الأمثلة الشائعة لملح شحيح الذوبان فى الماء، واتزانه الأيونى كالآتى:

$$AgCl_{(S)} \rightleftharpoons Ag^{+} + Cl^{-}$$

وثابت هذا الاتزان هو:

$$K = [Ag^{+}][Cl^{-}] / [AgCl]_S$$

ونظرا لأن تركيز الملح الصلب فى المحلول المشبع يعد قيمة ثابتة، فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلى:

$$K[AgCl]_S = [Ag^{+}] + [Cl^{-}]$$

لتصبح

$$K_{sp} = [Ag^{+}] + [Cl^{-}]$$

ويطلق على هذا الثابت (K_{sp}) اسم حاصل الإذابة، وقيمته ثابتة عند درجة الحرارة الثابتة.

وهناك أملاح أخرى شحيحة الذوبان لها حاصل إذابة نذكر منها على سبيل المثال: كبريتات الباريوم

$$BaSO_{4\,(S)} \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-10}$$

وفلوريد الكالسيوم

$$CaF_{(S)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^{-}$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][F^{-}] = 1.7 \times 10^{-10}$$

وهدروكسيد المغنسيوم

$$Mg(OH)_{2\,(S)} \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^{-}$$

$$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^{-}]^{2}$$

مثال (٩):

احسب حاصل الإذابة (K_{sp}) لملح كرومات الفضة Ag_2CrO_4 إذا كانت الكمية الذائبة منه فى لتر واحد من الماء عند ٢٥°س هى ٧,٨ × ١٠$^{-٥}$.

الحل: الكمية الذائبة من كرومات الفضة تعنى تركيزها وطبقا للاتزان:

$$Ag_2CrO_{4(S)} \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

∴ تركيز أيون الكرومات $[CrO_4^{2-}]$ = ٧,٨ × ١٠$^{-٥}$ مول / لتر.

وتركيز أيون الفضة $[Ag^+]^2$ = ٢ × ٧,٨ × ١٠$^{-٥}$ مول / لتر.

وبذلك يصبح حاصل الإذابة كما يلى:

$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (2 \times 7.8 \times 10^{-5})^2 (7.8 \times 10^{-5})$$
$$= 1.9 \times 10^{-12}$$

ومن أهم تطبيقات حاصل الإذابة أنه يمكن من خلاله التنبؤ ببعض عمليات الترسيب من المحاليل، وكيف يحدث الترسيب تحت ظروف خاصة ولا يحدث تحت ظروف أخرى. ويتم ذلك عادة عن طريق معرفة حاصل الإذابة والحاصل الأيونى للمحلول، وهو حاصل ضرب تركيز الأيونات الذائبة فى المحلول، فإذا وجد أن الحاصل الأيونى أقل فى قيمته من حاصل الإذابة، كان ذلك دليلا على أن المحلول غير مشبع بالنسبة لهذه المادة، ولا ينتظر أن يحدث ترسيب من هذا المحلول. أما إذا كانت قيمة الحاصل الأيونى أكبر من قيمة حاصل الإذابة كان ذلك دليلا على أن المحلول فوق مشبع، ويحدث ترسيب للمادة من هذا المحلول.

وفى حالة تساوى قيمة كل من الحاصل الأيونى وقيمة حاصل الإذابة، دل ذلك على أن المحلول مشبعا بالنسبة لهذه المادة.

مثال (١٠):

إذا كان لدينا محلولا من نترات المغنسيوم $Mg(NO_3)_2$ تركيزه ٠,٠٠١ مول/ لتر ورقمه الهدروچينى ٩ .وضح بالحساب إذا كان هدروكسيد المغنسيوم $Mg(OH)_2$ سوف يترسب من هذا المحلول أم لا، مع العلم بأن حاصل الإذابة لهدروكسيد المغنسيوم (K_{sp}) هو ٨,٩ × ١٠$^{-١٢}$.

الحل: بما أن تركيز أيون الهدروچين pH = ٩

∴ pOH = ٥

ويعنى هذا أن تركيز أيونات الهدروكسيد فى المحلول.

$$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-5} M$$

وحيث إن تركيز أيونات المغنسيوم $[Mg^{+2}]$ هو نفس تركيز نترات المغنسيوم ويساوى 10^{-3} مول / لتر.

∴ الحاصل الأيونى = $[Mg^{+2}][OH^{-}]^2$

$= (1,0 \times 10^{-5})^2 (1,0 \times 10^{-3})$

$= 1,0 \times 10^{-13}$

وحيث إن معادلة الاتزان الأيونى هى:

$$Mg(OH)_{2(S)} \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2\,OH^{-}$$

وحاصل الإذابة = $8,9 \times 10^{-12}$

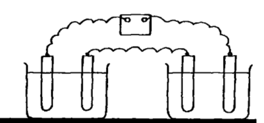
فإن الحاصل الأيونى للمادة ما زال أقل من حاصل الإذابة الذى يحدث عنده الترسيب، ويترتب على ذلك أن هذا المحلول لن يترسب منه هدروكسيد المغنسيوم.



لباب الحادى عشر

الكيمياء الكهربائية

Electrochemistry



تعد جميع التفاعلات الكيميائية ذات طبيعة كهربائية؛ وذلك لأن جميع أنواع الروابط الكيميائية تتم دائما عن طريق الإلكترونات الموجودة بالمدارات الخارجية للذرات.

والكيمياء الكهربائية هى فى حقيقة الأمر دراسة لظواهر التأكسد والاختزال، بالإضافة إلى أن العلاقة بين التغير الكيميائى والطاقة الكهربائية لها أهمية نظرية بجانب أهميتها العملية، إذ يمكن الاستفادة من التفاعلات الكيميائية فى إنتاج طاقة كهربائية، كما فى حالة الخلية الفولطية أو الخلية الجلفانية.

كذلك يمكن استخدام الطاقة الكهربائية فى الحصول على تحولات كيميائية، كما فى حالة خلايا التحليل الإلكتروليتى، بالإضافة إلى أن دراسة العمليات الكهروكيميائية تؤدى إلى تفهم جميع ظواهر التأكسد والاختزال التى تحدث خارج الخلايا الكهربائية، كما تؤدى أيضا إلى المساعدة على تصنيفها.

الموصلات الفلزية Metallic Conductors:

يمكن وصف التيار الكهربائى بأنه سريان شحنة كهربائية فى وسط ما. وفى الفلزات، تقوم الإلكترونات بحمل هذه الشحنة، ويعرف هذا النوع من التوصيل الكهربائى باسم التوصيل الفلزى. وينشأ التيار الكهربائى بتأثير قوة كهربائية مستمدة من إحدى البطاريات، أو من أى منبع آخر للطاقة الكهربائية. ولكى يمكن إنتاج تيار كهربائى لابد من وجود دائرة مغلقة.

وفى حالة البلورات الفلزية ينشأ التيار فيها عن طريق السحابات الإلكترونية التى تتحرك فى خلال تركيبات ثابتة نسبيا من الأيونات الفلزية الموجبة. وعندما تندفع الإلكترونات عند أحد طرفى سلك فلزى، فإن الإلكترونات المندفعة سوف

تحل محل إلكترونات أخرى فى السحابة الموجودة عند نقطة الدخول، أما الإلكترونات المزاحة فسوف تكتسب مواقع جديدة نتيجة لدفعها للإلكترونات المجاورة لها.

ويستمر هذا التأثير على طول السلك حتى تدفع الإلكترونات خارج السلك عند طرفه الآخر، ويمكن بذلك اعتبار مصدر التيار على أنه مضخة للإلكترونات؛ لأنها تعمل على دفع الإلكترونات عند أحد طرفى الدائرة، وتسحبها من طرفها الآخر. ويلاحظ أنه عند أى نقطة فى هذا السلك، يكون التعادل الكهربائى قائما ومحتفظا به؛ لأن معدل دخول الإلكترونات فى السلك يتساوى مع معدل خروجها منه.

قد شبه سريان الإلكترونات قديما، بسريان سائل، ووصفت الكهرباء فى العصور القديمة بأنها عبارة عن تيار من مائع كهربائى. وقد استمرت هذه المصطلحات مدة طويلة قبل التعرف على الإلكترون، وهى تعزى إلى «بنيامين فرانكلين» الذى تبنى فكرة أن التيار عبارة عن سريان شحنة كهربائية موجبة، وتفسر الدوائر الكهربائية حاليا على أساس سريان الإلكترونات السالبة، ومع ذلك فإنه من الجدير بالذكر أن الدائرة الكهربائية تعرف تقليديا بأنها عبارة عن سريان تيار موجب فى الاتجاه المضاد.

وتقاس شدة التيار الكهربائى فى الدائرة بالأمبير "Ampere" ويرمز له بالرمز (A)، كما تقاس كمية الشحنة الكهربائية بالكولوم "Coulomb" ويرمز لها بالرمز (C)، ويعرف الكولوم بأنه عبارة عن كمية الكهرباء التى تمر عبر نقطة معينة فى ثانية واحدة بواسطة تيار شدته واحد أمبير، أى أنه:

$$1\ A = 1\ C / S$$

أو

$$1\ C = 1\ A\ .\ S$$

ويدفع التيار خلال الدائرة بفرق فى الجهد يقاس بالڤولت (V). ويلزم شغلا قدره واحد چول لكى يحرك واحد كولوم من جهد أدنى إلى جهد أعلى، عندما يكون الفرق فى الجهد هو واحد ڤولت، وعلى ذلك فإن الڤولت يساوى واحد چول كولوم، وإن واحد ڤولت كولوم عبارة عن وحدة طاقة تساوى واحد چول.

$$1\ V = 1\ J / C$$

أو

$$1\ V.\ C = 1\ J$$

وكلما كان الفرق فى الجهد أكبر بين نقطتين فى سلك معين، كلما ازدادت شدة التيار الذى يحمله السلك بين هاتين النقطتين. وقد عبر «چورج أوم» عن العلاقة بين فرق الجهد (E) بالڤولت، وشدة التيار (I) بالأمبير كما يلى:

$$I = E / R$$

أو

$$E = IR$$

حيث (R) ثابت التناسب فى قانون أوم وتعرف بالمقاومة. وتقاس المقاومة Ω بالأوم، ويلزم فرق فى الجهد قدره واحد فولت كى يدفع تيارا شدته واحد أمبير عبر مقاومة قدرها واحد أوم.

وقد تنشأ بعض المقاومة لسريان الكهرباء فى الفلزات نتيجة لتذبذب أيونات الفلز حول مواقعها فى الشبيكة البلورية. وتتداخل هذه التذبذبات مع حركة الإلكترونات وتعوق سريان التيار الكهربائى. وعند زيادة درجة الحرارة تزداد حركة هذه الأيونات مما يزيد من مقاومة الفلز للتيار ويقلل كثيرا من قدرته على توصيل الكهرباء.

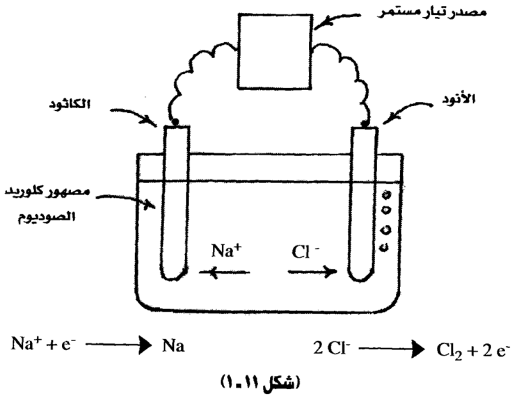
ويجب ألا ننسى أن الإلكترونات المسببة للتيار الكهربائى قد تتصادم فى أثناء تحركها فى خلال الموصل مع أيوناته مما يكسبها طاقة إضافية تساعد على تقوية حركتها الحرارية، وقد ينتج عن ذلك انبعاث حرارة من الموصل، بالإضافة إلى إعاقة حركة الإلكترونات.

التوصيل الإلكتروليتى Electrolytic Conduction:

يتميز التوصيل الإلكتروليتى بأن الأيونات هى التى تحمل الشحنة الكهربائية، ولا يمكن أن يحدث هذا إلا إذا كانت هذه الأيونات حرة الحركة، ولذلك فإن التوصيل الإلكتروليتى يحدث بصفة أساسية فى مصهور الأملاح وفى المحاليل المائية للإلكتروليتات.

ولكى يبقى التيار الكهربائى فى حالة سريان مستمرة خلال موصل إلكتروليتى، لابد من حدوث تغير كيميائى نتيجة لحركة الأيونات. ويمكن توضيح أسس التوصيل الإلكتروليتى باستخدام خلية تحليل كهربائى كالخلية الموضحة فى الشكل (١١ ـ ١)، والتى يتم فيها التحليل الكهربائى لمصهور كلوريد الصوديوم بين قطبين خاملين، أى قطبين لا يشاركان فى التفاعلات التى تحدث فى الخلية.

ويقوم مصدر للتيار المستمر بضخ الإلكترونات فى القطب الأيسر، أى الكاثود الذى يعتبر حينئذ سالب الشحنة، ثم تسحب الإلكترونات من القطب الأيمن، أى الأنود، الذى يعتبر قطبا موجبا. ويحدث نتيجة لذلك أن تنجذب أيونات الصوديوم (الكاتيونات) نحو الكاثود، على حين تنجذب أيونات الكلوريد السالبة (الأنيونات) نحو القطب الموجب وهو الأنود.



$Na^+ + e^- \longrightarrow Na \qquad\qquad 2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$

(شكل ١١ـ١)

وبالنسبة للدائرة المغلقة، لابد وأن تصاحب حركة الأيونات بعض التفاعلات عند الأقطاب الكهربائية، فعند الكاثود تقوم بعض الأنواع الكيميائية باستقبال الإلكترونات، أى أنها سوف تختزل، وعند الأنود يجب أن تزاح بعض الإلكترونات من بعض الأنواع الكيميائية، أى أنها سوف تتأكسد نتيجة لذلك.

ويمكن تلخيص ما يحدث فى الخلية عند الأقطاب فى الجدول التالى:

	الكاثود	الأنود
الأيونات المنجذبة	موجبة (كاتيونات)	سالبة (أنيونات)
اتجاه حركة الأيونات	الدخول إلى الخلية	الخروج إلى الخلية
نوع التفاعل	اختزال	تأكسد
القطبية:		
أ - خلية التوصيل الإلكتروليتى	سالب	موجب
ب - الخلية الجلفانية.	موجب	سالب

ويحدث فى المثال السابق شكل (١١-١) أن يختزل أيون الصوديوم عند الكاثود.

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

وتحدث أكسدة لأيون الكلوريد عند الأنود.

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$$

وبجمع هاتين المعادلتين نحصل على التفاعل الكلى للخلية:

$$2\,Na^-\,Cl \longrightarrow 2\,Na + Cl_2\,(g)$$

حيث (g) تعنى غاز.

وتطبق هذه الطريقة عمـليا لإنتاج فلز الصديوم تجاريا، وعـادة ما يضاف كلوريد الكالسيوم إلى كلوريد الصوديوم لخفض درجة انصهار الأخير، ويمرر التيار الكهربائى فى المصهور عند درجة ٦٠٠ سلزيوس تقريبا، وعند هذه الدرجة يكون فلز الصوديوم الناتج فى الحالة السائلة.

ويمكن تتبع سريان الشحنة السالبة فى الخلية كما يلى:

تترك الإلكترونات مصدر التيـار وتدخل فى الكاثود، حيث يتم التقاطها بأيونات الصوديوم التى تكون قـد انجذبت نحو هذا القطب السـالب، وبذلك يتم اختزالهـا. أما أيونات الكلوريد السالبـة فتتحرك بعـيدا عن الكاثود وتنطلق ناحية الأنـود، وهناك تفقد إلكتروناتها، أى تتأكسد وتتحول إلى غاز الكلور.

وتسرى الإلكترونات التى فقـدتها أيونات الكلوريد فى الأنود، ثم تسحب خارج الخلية بواسطة مصدر التيار، وبهذه الطريقة توصف الدائرة بأنها دائرة مغلقة.

ويتـضح من ذلك أن التـوصيل الكهـربائى فى هذه الحـالة يعتـمـد على حركـة الأيونات، وإن وجـد أحد العوامل الـتى تثبط حـركة هذه الأيونات، فـإن ذلك سوف يتسبب فى حدوث مقاومة للتيار.

وهناك عدة عـوامل تؤثر فى الموصلية الكهربائيـة للمحاليل الإلكتـروليتية أهمـها التجاذب المتبادل بين الأيونات، وتذوب الأيونات "Solvation" ولزوجة المذيب، ويمكن وصف هذه العوامل على التـرتيب، بأنها تجاذبات من نوع «مـذاب ـ مذاب»، ومن نوع «مذاب ـ مذيب»، ومن نوع «مذيب ـ مذيب».

وعند رفع درجة الحـرارة يزداد متوسط الطاقـة الحركية لأيونات المذاب، وحـينئذ سوف تقل مـقاومـة الموصل الإلكتروليـتى، أى أن التوصـيل الإلكتروليـتى سوف يزداد

بارتفـاع درجة الحـرارة. ويضاف إلى ذلك أن تأثيـر كل من العـوامل الثلاثة التى سـبق ذكرها سوف يقل بارتفاع درجة الحرارة.

التحليل الكهربائى Electrolysis:

يستخدم التحليل الكهربائى لمصهور إلكتروليت فى تحضير بعض الفلزات النشيطة مثل الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم، كما يسـتخدم لتحضير غاز الكلور كما فى حالة كلوريد الصوديوم.

وعند إجراء عملية التحليل الكهربائى فى محاليل مائية، فإن الماء يصبح طرفا فى بعض التفاعلات التى تحدث عند الأقطاب الكهربائية للخلية.

وإذا أخذنا عملـية التحليل الكهربائى لمحلول كـبريتات الصوديوم مـثالا، نجد أن أيونات الصوديوم تتحـرك ناحية الكاثود، وتتحرك أيونات الكبـريتات نحو الأنود، وكل من هذين الأيونين يصعب إزالة شحنته.

وعندما يكون القطبان المستعملان خاملين، يتصاعد غاز الهدروچين عند الكاثود، ويصبح المحـلول المحيط بهذا الكاثـود قلويا ويصبح اخـتزال الماء مفـضلا على اخـتزال أيونات الصوديوم.

$$2\,e^- + H_2O \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-$$

وجدير بالذكر أن الماء إلكتروليت ضعيف للغاية، فالماء النقى يكون متأينا عند ٢٥° سلزيوس بنسبة ٢ × ١٠^-٧ ٪ فقط.

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

ويمكن اختصار ذلك إلى:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

ولا تعـرف على وجه التـحديد مـيكانيكيـة التفـاعل عند الكاثود عند التـحليل الإلكتروليتى لمحلول مـائى من كبريتات الصوديوم، وهى قـد تشمل إزالة شحنة أيونات الهدروچين الناتجة من الماء كما يلى:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$2\,e^- + H^+ \rightleftharpoons H_2(g)$$

وبضرب المعادلة الأولى × ٢، ثـم جمع المعادلتين معا نحـصل على المعادلة التى تصف محصلة تفاعل الاختزال عند الكاثود.

$$2\,e^- + 2\,H_2O \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-$$

أما أيونات الكبريتات التى تتجه نحو الأنود (SO_4^{2-}) فيصعب أكسدتها، وبذلك فإن أكسدة الماء تحدث بالتفضيل، ويمكن التعبير عن التفاعل كما يلى:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$4\,OH^- \longrightarrow O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^-$$

وبضرب المعادلة الأولى × ٤ ثم جمع المعادلتين معا نحصل على معادلة التفاعل الذى يحدث عند الأنود وهو تفاعل الأكسدة:

$$2\,H_2O \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^-$$

ويلاحظ غاز الأكسچين عند الأنود، ويكون المحلول المحيط به حمضيا نتيجة لتكون حمض الكبريتيك.

ويمكن القول بصفة عامة أن الماء يتأكسد عند الأنود منتجا غاز الأكسچين وأيونات الهدروچين، عندما يكون من الصعب أكسدة أيونات المذاب كما فى حالة كبريتات الصوديوم.

وبجمع تفاعلى الكاثود والأنود، نحصل على التفاعل الكلى لعملية التحليل الكهربائى لمحلول مائى من كبريتات الصوديوم كما يلى:

$$2\,[2\,e^- + 2\,H_2O \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-]$$

$$2\,H_2O \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^-$$

$$6\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,OH^-$$

وإذا خلط المحلول، فإن أيونات الهدروچين وأيونات الهدروكسيد سوف تتحدان معا لتكوين جزيئات الماء، وتصبح محصلة التغيير الذى يحدث فى الخلية كما يلى:

$$2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2(g) + O_2(g)$$

ويكون التفاعل الفعلى هو مجرد تحليل كهربائى للماء، وسوف تهاجر أيونات الهدروچين التى تنتج عند الأنود، ناحية الكاثود، وتهاجر أيونات الهدروكسيد نحو الأنود، ويحدث التعادل بينهما فى المنطقة بين القطبين.

ويعد التحليل الكهربائى لمحلول مائى من كلوريد الصوديوم، مثالا للعمليات التى تحدث فيها إزالة لشحنة أنيون الإلكتروليت، على حين لا يحدث ذلك بالنسبة للكاتيون:

عند الأنود $2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

عند الكاثود $2\,e^- + 2\,H_2O \longrightarrow H_2(g) + 2\,OH^-$

حاصل الجمع $2\,H_2O + 2\,Cl^- \longrightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2\,OH^-$

ونظرا لأن الكاتيون، وهو أيون الصوديوم، يبقى فى المحلول دون أن تزال شحنته، فإنه يمكن التعبير عن التفاعل كما يلى:

$$2\,H_2O + 2\,Cl^- + 2\,Na^+ \longrightarrow H_2(g) + Cl_2(g) + 2\,Na^+ + 2\,OH^-$$

وبذلك تعد هذه العملية مصدرا تجاريا لإنتاج غاز الهدروچين وغاز الكلور، وعند تركيز المحلول الناتج بعد التحليل الكهربائى يتبقى هدروكسيد الصوديوم.

وعند التحليل الكهربائى لمحلول كبريتات النحاس بين قطبين خاملين، فإن التيار سوف يحمل بواسطة أيونات النحاس (Cu^{2+}) وأيون الكبريتات (SO_4^{2-})، وتزال شحنة الكاتيونات وهى أيونات النحاس، على حين لا يحدث ذلك بالنسبة للأنيونات وهى أيونات الكبريتات، ويمكن تلخيص التفاعلات كما يلى:

عند الأنود $2\,H_2O \longrightarrow O_2(g) + 4\,H^+ + 4\,e^-$

عند الكاثود $2\,[2\,e^- + 2\,Cu^{2+} \longrightarrow Cu(s)]$

محصلة التفاعل $2\,Cu^{2+} + 2\,H_2O \longrightarrow O_2(g) + 2\,Cu(s) + 4\,H^+$

وفى بعض الحالات يمكن إزالة شحنات كل من أيونى المذاب (الكاتيونات والأنيونات) فى أثناء عملية التحليل الكهربائى فى المحاليل المائية، ومثال ذلك التحليل الكهربائى لمحلول مائى من كلوريد النحاس $Cu\,Cl_2$ بين قطبين خاملين:

عند الأنود $2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$

عند الكاثود $2\,e^- + Cu^{2+} \longrightarrow Cu(s)$

محصلة التفاعل $Cu^{2+} + 2\,Cl^- \longrightarrow Cu(s) + Cl_2(g)$

كذلك يمكن أن يدخل القطب نفسه فى التفاعل الذى يحدث عند الأقطاب، ومثال ذلك التحليل الكهربائى لمحلول كبريتات النحاس بين قطبين من النحاس، وكالمعتاد سوف تختزل أيونات النحاس عند الكاثود:

$$2\,e^- + 2\,Cu^{2+} \longrightarrow Cu\,(s)$$

أما عند الأنود فهناك احتمالات ثلاث بالنسبة لتفاعل القطب هى كما يلى:

$$2\,SO_4^{2-} \longrightarrow 2\,S_2O_8^{2-} + 2\,e^-$$

أو $$2\,H_2O \longrightarrow O_2\,(g) + 4\,H^+ + 4\,e^-$$

أو $$Cu\,(s) \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$$

وقد لوحظ عمليا حدوث أكسدة لفلز النحاس المكون للأنود، وبذلك فإن النحاس يدخل من القطب إلى داخل المحلول على هيئة أيونات [Cu^{2+}]، على حين يترسب النحاس على هيئة [Cu (s)] على سطح الكاثود.

وتستخدم هذه العملية فى تنقية النحاس من الشوائب، فيوضع النحاس غير النقى على هيئة أنود فى خلية التحليل الكهربائى التى تحتوى على محلول كبريتات النحاس، ويوضع لوح من النحاس النقى على هيئة كاثود، وعند إمرار التيار الكهربائى فى المحلول يترسب النحاس النقى على الكاثود. كذلك تستخدم هذه الطريقة فى عمليات الطلاء بالكهرباء "Electroplating"، فإذا وضع قضيب من الفضة محل الأنود مع استخدام محلول مناسب فى الخلية الكهربائية، ترسبت الفضة على الجسم المستخدم على هيئة الكاثود.

العلاقة الكمية فى التحليل الكهربائى Stoichiometry of Electrolysis:

كان «ميشيل فاراداى» هو أول من أوجد العلاقة بين كمية الكهرباء المارة فى المحلول، وما يحدث من تغير كيميائى، وبمعنى آخر العلاقة بين كمية الكهرباء المارة فى المحلول وكمية المادة التى تنطلق عند الأقطاب. وقد صاغ فاراداى هذه العلاقة فى قانونين يعرفان باسم قانونا فاراداى وهما:

١ ـ يتناسب التفكك الكيميائى الناتج من إمرار تيار كهربائى تناسبا طرديا مع كمية الكهرباء المارة فى المحلول.

٢ ـ تتناسب كمية المواد المنطلقة بنفس الكمية من الكهرباء مع المكافئ الكيميائى لكل منها.

ويمكن فهم ما قام به فارداى إذا نظرنا إلى نصف التفاعل الذى يحدث عند أحد الأقطاب فى أثناء عملية التحليل الكهربائى، ومثال ذلك ما يحدث عند الكاثود فى أثناء التحليل الكهربائى لمصهور كلوريد الصوديوم.

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

ويتـضح من هذه المعـادلة أنه يلزم إلكترون واحـد لتكوين ذرة واحـدة من ذرات الصـوديوم، ويعنى هذا أنه يلـزم وجود مـول من الإلكتـرونات (عـدد أفـوجـادرو من الإلكتـرونات) لتكوين مول واحـد من فلز الصوديوم، أى لتكويـن ٢٢,٩٨٩ جرام من الصوديوم.

وتعرف كـميـة الشحنة التى تكافئ واحـد مول من الإلكترونـات باسم «الفاراد» ويرمز لها بالرمز (F)، وقد وجد أنها تسـاوى ٩٦,٤٨٥ كولوم، وهى تقرب عادة إلى ٩٦,٥٠٠ كولوم.

$$\therefore \quad 1\ F = 96.500\ C$$

ومن الطبيعى أن عند استعمال (2 F) من الكهرباء، فإن ذلك سيؤدى إلى تكوين ٢ مول من الصوديوم، ويلاحظ أنه فى الوقت الذى تدفع فـيه إلكترونات تكافئ (1 F) فى الكاثود، يخرج من الأنود نفس العدد المكافئ مـن الإلكترونات، أى أن إزاحة مول واحد من الإلكترونات (1 F) من الأنود سوف ينتج عـنها إزالة شحنة مـول واحد من أيونات الكلوريد، وتكوين نصف مـول من غاز الكـلور، وإذا مر بالمصـهور (2 F) من الكهرباء فسـوف تزال شحنة ٢ مول من أيونات الكلوريد، ويتكون مـول واحد من غاز الكلور طبقا للمعادلة التالية

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^-$$

ويمكن بذلك تفسير تفاعلات القطب عن طريق المولات والفاراد، ومثال ذلك أنه يمكن قراءة تفاعل أكسدة أيونات الهدروكسيد عند الأنود

$$4\,OH^- \longrightarrow O_2(g) + 2\,H_2O + 2\,e^-$$

باعتبار أن ٤ مول من أيونات الهدروكسـيد تكون واحد مول من غاز الأكسچين، و٢ مول من الماء عندما تمر بالمحلول كمية من الكهرباء قدرها (4 F).

وتعـتبر العـلاقة بين عـدد مولات المواد وكـميـة الكهرباء بالـفاراد (F) أساسا للحسابات الوزنية فى عمليات التحليل الكهربائى، وفيما يلى بعض الأمثلة مع ملاحظة أن الأمبير (A) يمثل شدة التيار لكل كولوم/ ثانية، أى أن:

$$1\ A = 1\ C / S$$

مثال (١):

إذا كانت شحنة الإلكترون تساوى ١,٦٠٢٢ × ١٠⁻¹⁹ كولوم، احسب عدد أفوجادرو مع العلم بأن $1\ F = 96.485\ C$.

الحل: عدد أفوجادرو = ٩,٦٤٨٥ × ١٠⁴ ($\frac{١}{١,٦٠٢٢ \times ١٠^{-١٩}}$)

= ٦,٠٢٢٠ × ١٠²³ إلكترون.

مثال (٢):

احسب كمية النحاس التى تترسب عند الكاثود بواسطة تيار قدره ٠,٧٥٠ أمبير فى عشر دقائق، عند التحليل الكهربائى لمحلول كبريتات النحاس.

الحل: كمية الكهرباء بالفاراد = ١٠ ($\frac{٦٠}{١}$) ($\frac{٠,٧٥}{١}$) ($\frac{١}{٩٦,٥}$)

= ٠,٠٠٤٦٦ فاراد.

وبما أن تفاعل الكاثود هو

$$Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu\,(s)$$

فإن 2 F سوف ترسب مولا واحدا من النحاس قدره ٦٣,٥ جرام.

∴ كمية النحاس المترسبة = ٠,٠٠٤٦٦ ($\frac{٦٣,٥}{٢}$) = ٠,١٤٨ جرام.

مثال (٣):

(أ) ما هو حجم غاز الأكسچين عند معدل الضغط ودرجة الحرارة، الذى ينطلق عند الأنود نتيجة للتحليل الكهربائى لمحلول كبريتات النحاس كما فى المثال السابق؟

(ب) إذا استخدم ١٠٠ مل من محلول كبريتات النحاس تركيزه 1.0M فى الخلية، احسب تركيز أيون الهدروچين $H^+\,(aq)$ فى نهاية عملية التحليل الكهربائى، مع اعتبار عدم حدوث تغير فى حجم المحلول فى أثناء التجربة، وأن تفاعل الأنود هو:

$$2\,H_2O \longrightarrow 4\,H^+\,(aq) + O_2\,(g) + 4\,e^-$$



الحل:

(أ) إن كمية الكهرباء التى قدرها ٤ فاراد سوف تنتج واحد مول من غاز الأكسچين، أى ٢٢,٤ لترا عند معدل الضغط ودرجة الحرارة.

∴ عدد لترات الأكسچين = ٠,٠٠٤٦٦ $(\frac{٢٢,٤}{٤})$ = ٠,٠٢٦١ لترا.

(ب) كذلك تنتج كمية الكهرباء التى قدرها ٤ فاراد، ٤ مول من أيونات الهدروچين.

∴ عدد مولات أيون الهدروچين $H^{+}(aq)$

= ٠,٠٠٤٦٦ $(\frac{\text{١ مول}}{\text{١ فاراد}})$ = ٠,٠٠٤٦٦ مول.

ويمكن إهمال إسهام تركيز أيون الهدروچين الناتج من تأين الماء، ولذلك يمكن اعتبار أن المحلول يشتمل على ٠,٠٠٤٦٦ مول من أيون الهدروچين فى ١٠٠ مل منه.

∴ تركيز أيون الهدروچين فى اللتر من المحلول

= ١٠٠٠ $(\frac{٠,٠٠٤٦٦}{١٠٠})$ = ٠,٠٤٦٦ مول.

أى أن تركيز المحلول ٠,٠٤٦٦ M بالنسبة لأيون الهدروچين.

مثال (٤):

(أ) احسب كتلة النحاس التى تترسب عند التحليل الكهربائى لمحلول كبريتات النحاس فى الزمن الذى يلزم لترسيب جرام واحد من الفضة فى خلية متصلة على التوالى مع خلية محلول كبريتات النحاس.

(ب) إذا كانت شدة التيار المستخدم هى واحد أمبير، فما هو الزمن اللازم لترسيب تلك الكمية من النحاس؟

الحل:

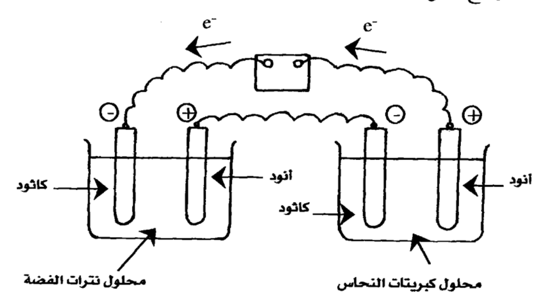
(أ) نحن نعلم من تفاعلات القطب، أن ٢ فاراد ترسب ٦٣,٥ جرام من النحاس، و١٠٧,٩ جرام من الفضة.

∴ عدد جرامات النحاس = ١ $\left(\frac{١}{١٠٧,٩}\right)$ $\left(\frac{٦٣,٥}{٢}\right)$ = ٠,٢٩٤ جرام.

(ب) الزمن اللازم لترسيب كمية النحاس

= ١ $\left(\frac{٩٦,٥٠٠}{١٠٧,٩}\right)$ $\left(\frac{\text{١ ثانية}}{\text{١ كولوم}}\right)$ $\left(\frac{١}{٦٠}\right)$ = ١٤,٩ دقيقة.

ويوضح شكل (١١ ـ ٢) خليتين تحليليتين موصلتين على التوالى:



كولومتر الفضة فى توصيل على التوالى لإجراء عملية تحليل كهربائى

(شكل ١١ ـ ٢)

ويمر التيار الكهربائى خلال إحدى الخليتين، ثم يمر بعد ذلك فى الخلية الأخرى، قبل أن يعود إلى مصدر التيار، فإذا أمر التيار فى الخلية الأولى فى محلول نترات الفضة، فإن تفاعل الكاثود يكون:

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(s)$$

حيث تترسب الفضة فى الحالة الفلزية على القطب المستعمل، ويوزن هذا الإلكترود (القطب) قبل التحليل الكهربائى، ثم يوزن بعده، وبذلك يمكن تعيين كمية الفضة التى ترسبت على هذا القطب، ويعرف بالتالى عدد الكولومات التى مرت بهذه الخلية، إذ إن الفاراد الواحد يرسب ١٠٧,٩ جرام من الفضة.

ويترتب على ذلك أن الكولوم الواحد يكافئ:

١٠٧,٨٦٨ فضة / ٩٦,٤٨٩ كولوم = ١,١١٨٠ × ١٠$^{-٣}$ جرام فضة/ كولوم.

ويلاحظ أن نفس العدد من الكولومات يمر خلال خلية من هاتين الخليتين فى زمن معين عندما توصلان على التوالى، ويمكن بذلك تحديد عدد الكولومات المستهلكة فى التحليل الكهربائى عند توصيل الكولومتر الفضى على التوالى مع خلية التجربة.

الخلية الفولطية Voltaic (Galvanic) Cell:

تعرف الخلية التى تستخدم كمصدر للطاقة الكهربائية، بالخلية الفولطية أو الخلية الجلفانية، وذلك نسبة إلى اسم العالم ڤولتا (١٨٠٠)، والعالم جلفانى (١٧٨٠) اللذين كانا أول من اكتشف بطريقة تجريبية، تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية.

وعادة ما يحدث تفاعل بين فلز الزنك وأيونات النحاس، وهو يوصف بأنه تغير تلقائى تنتقل فيه بعض الإلكترونات ويمكن توضيحه كما يلى:

$$Zn\,(s) + Cu^{2+}\,(aq) \longrightarrow Zn^{2+}\,(aq) + Cu\,(s)$$

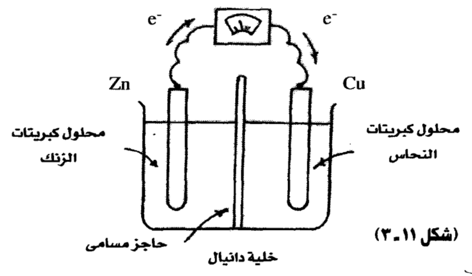
ولا تعرف على وجه التحديد ميكانيكية انتقال هذه الإلكترونات، ومع ذلك يمكن اعتبار التفاعل السابق على أنه عبارة عن اتحاد بين نصفى تفاعلين.

$$Zn\,(s) \longrightarrow Zn^{2+}\,(aq) + 2\,e^-$$

$$2\,e^- + Cu^{2+}\,(aq) \longrightarrow Cu\,(s)$$

وفى مثل هذه الخلية التلقائية يحدث نصفا التفاعل عند قطبين مختلفين، وتنتقل الإلكترونات عبر الدائرة الكهربائية الخارجية بدلا من انتقالها مباشرة بين فلز الزنك وأيونات النحاس.

وقد تم الاستفادة من هذا التفاعل فى تصميم خلية لإنتاج تيار كهربائى عرفت باسم «خلية دانيال» "Daniell Cell" فى شكل (١١ ـ ٣):



(شكل ١١ ـ ٣)

ويشتمل نصف الخلية الأيسر على قطب من فلز الزنك ومحلول كبريتات الزنك، ويحتوى نصفها الأيمن على قطب من فلز النحـاس ومحلول كبريتات النحاس، ويفصل نصـفا الخليـة حاجـز مسـامى يمنع الخلط الميكانيكى بين المحلولين، ولكنه يسـمح بمرور الأيونات بتأثير التيار الكهربائى.

وعند توصيل قطبا الخلية، أى عند توصيل قطب النحاس بقطب الزنك بسلك من خارج المحلول، تسرى الإلكترونات فى هذا السلك من قطب الزنك إلى قطب النحاس، ويتأكسد فلز الزنك إلى أيونات الزنك ويصبح قطب الزنك هو الأنود؛ لأن الإلكترونات تنتج عنده.

أما الإلكترونات الناتجة من تفاعل الأكسدة السابق، فإنها تترك الخلية، وتسرى فى الدائرة الخارجية نحو قطب النحاس الذى يصبح الكاثود، وتستغل هذه الإلكترونات عند هذا القطب فى اختـزال أيونات النحـاس إلى فلز النحاس الذى يتـرسب على القطب، وتعود بذلك هذه الإلكترونات إلى الخلية، لإحداث عملية الاختزال.

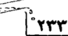
ويجب دائمـا الحفـاظ على التعـادل الكهربائى للمـحلول، ففى المحلول المحـيط بالقطب يجب أن يوجـد دائما نفس المقـدار من الأنيونات ذات الشـحنة السالـبة، الذى يتـساوى مع مـقدار الكاتـيونات ذات الشـحنة الموجبـة. ويتـرتب على ذلك أن أيونات الكبريتات $[SO_4^{2-}]$ تهاجـر ناحية الأنود؛ كى تعـادل تأثير أيونات الزنك $[Zn^{2+}]$ التى نزلت إلى المحلول من قطب الزنك، والتى تهاجر بعيدا عن الأنود متجهة نحو الكاثود. وعند الكاثود تستغل الإلكترونات التى تصل إليه من الدائرة الخارجية فى اختزال أيونات النحاس $[Cu^{2+}]$ وتحويلها إلى فلز النحاس.

وكـما ذكـر من قـبل يقوم الحـاجـز المسامى بمنـع الخلط الميكانيكى للمـحلولين الموجودين فى نصفى الخلية، وإذا أصبحت أيونات النحاس فى تلامس مع قطب الزنك، فإن الإلكترونات سوف تنتقل مباشرة بدلا من سريانها خلال الدائرة الكهربائية الداخلية. وفى أثناء العمل العادى لهذه الخلية لا يحدث مثل هذا الحدث الذى يعرف باسم الدائرة القصيرة؛ وذلك لأن أيونات النحاس تهاجر فى الاتجاه البعيد عن قطب الزنك.

القوة الدافعة الكهربائية Electromotive Force:

عند استـخدام محلولين مـن واحد مول من كـبريتات الزنك، وواحـد مول من كبريتات النحاس فى خلية دانيال، فإنه يمكن تمثيل الخلية بالصيغة التالية:

$$Zn\,(s)\,|\,Zn^{2+}\,(1M)\,||\,Cu^{2+}\,(1M)\,|\,Cu\,(s)$$



حيث تمثل الخطوط الرأسية الحدود الفاصلة بين الأوساط المختلفة فى الخلية، وقد اصطلح أن يكتب أولا المادة التى تكون الأنود مثل الزنك، ثم بعد ذلك تكتب بقية المواد بترتيب يمكن معه تتبع التفـاعل من الأنود نحو الكاثود فى الخلية، وبحيث يكون آخر ما يكتب هو الكاثود مثل النحاس.

وينتج تيار كهربائى من الخليـة الجلفانية بتأثير ما يسمى بالقوة الدافـعة الكهربائية (emf) للخلية، وهى تقاس عادة بالڤولت. ويلاحظ أنه كلما زادت قابليـة مواد الخلية للتفاعل، زادت قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية، ومع ذلك فإن القوة الدافعة للخلية تعتمد أيضا على تركيز المواد المستخدمة فى تكوين الخلية وعلى درجة الحرارة.

وتعد القـوة الدافعة الكهـربائية قياسـية [E°] عندما تكون المواد المتـفاعلة والمواد الناتجة من التفـاعل فى الخلية فى حالتهـا القياسية، وعـادة ما تعين قيم (E°) بقياسات تجرى عند ٢٥° سلزيوس.

والحالة القياسية لمادة جامدة، أو لسـائل، هى الحالة التى يكون فيها الصلب نقيا، والسائل نقـيا. أما فى حـالة الغازات أو المواد المذابة فى مـحلول، فيجب أن تجـرى لها تصـحيـحات بالنسـبة لحـيودها عن الحـالة المثـالية، والتى قـد تنتج عن التجـاذب بين الجزيئات، أو التجاذب بين الأيونات.

يمكن بالنسـبة لهذا السـياق التعـبير عن فـعالية الأيونات، بـتركيـزاتها المولارية، والتعـبير عن فعـالية الغازات بضغـوطها بوحدات الجو. وطبـقا لهذا التقـريب، سوف تشتـمل الخلية القـياسـية على أيونات تركـيزها واحـد مول (1M)، وعلى غازات (إن وجدت) عند ضغط واحد جو، وسوف نوضح التركيزات فى الخلايا التى تحيد فيها تلك التركيزات عن القيم القياسية.

وإذا استخدمت القوة الدافـعة الكهربائية لخلية ما كمقيـاس يمكن الاعتماد عليه، فإن الجهد اللازم لإحداث التفاعل فى الخليـة يجب أن يكون عند النهاية العظمى لقيمته التى يمكن الحصول عليهـا من الخلية، وإذا سرت كمية محـسوسة من الكهرباء فى أثناء القيـاس، فإن فرق الجهـد المقاس سوف يقل؛ وذلك بسـبب المقاومة الداخليـة للخلية. ويضاف إلى ذلك أن الخلية عندما تعطى تيارا، فإن التفاعلات الكيميائية التى تحدث عند القطبين سوف ينتج عنها تغيرات فى التركيز ينتج عنها كذلك نقص فى فرق الجهد.

ويترتب على ذلك أنه يلزم قـياس القوة الدافـعة الكهربائيـة للخلية تحت ظروف خاصة أهمها عدم مرور كمية محـسوسة من الكهرباء خلالها. ويتم قياس القوة الدافعة الكهربائية باستخدام ما يعرف باسم مقياس الجهد "Potentiometer".

وتشتمل دائرة مقياس الجهد على مصدر ذى جهد متغير، وعلى جهاز لقياس هذا الجهد. وتوصل الخلية المطلوب دراستها بدائرة مقياس الجهد بطريقة تكون فيها القوة الدافعة الكهربائية للخلية فى وضع مضاد للقوة الدافعة الكهربائية لجهاز قياس الجهد.

فإذا كانت القوة الدافعة الكهربائية للخلية ذات قيمة أكبر من تلك الخاصة بمقياس فرق الجهد، فإن الإلكترونات سوف تسرى تلقائيا فى الاتجاه المعتاد الذى يؤدى إلى تفريغ ذلك النوع من الخلايا. أما إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية لتيار مقياس الجهد أكبر من تلك الخاصة بالخلية، فإن الإلكترونات سوف تسرى فى الاتجاه المضاد مما ينتج عنه انعكاس تفاعل الخلية.

وعند تعادل فرقى الجهدين تماما فسوف يتوقف سريان الإلكترونات فى أى من الاتجاهين، ويعرف ذلك الجهد بالقوة الدافعة الكهربائية الانعكاسية (Reversible EMF) للخلية وقيمتها بالنسبة لخلية دانيال القياسية ١,١ ڤولت.

وينطبق قانونا فاراداى على تفاعلات الخلية التلقائية مثل انطباقهما على خلية التحليل الكهربائى، ولكن هناك أمر يلزم أخذه فى الاعتبار، إذ إن الكهرباء تتولد فى الخلية التلقائية نتيجة حدوث تفاعلى أكسدة واختزال متزامنين فى نصف الخلية عند الأنود وعند الكاثود على الترتيب، ويجب أن يحدث كلاهما إذا أريد للخلية أن تعطى تيارا. ويؤدى ذلك إلى إنتاج كمية من الكهرباء قدرها ٢ فاراد نتيجة لتأكسد واحد مول من الزنك عند الأنود، بالإضافة إلى اختزال واحد مول من أيونات النحاس عند الكاثود، والمعادلات الجزئية هى:

عند الأنود $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$

وعند الكاثود $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$

وتقدر كمية الطاقة الكهربائية بالچول (J) الناتجة من الخلية، وهى عبارة عن حاصل ضرب كمية الكهرباء الناتجة بالكولوم، فى قيمة القوة الدافعة الكهربائية للخلية بالڤولت، أى:

$$C \times V = J$$

ويمكن حساب كمية الطاقة الكهربائية الناتجة من التفاعل بين واحد مول من الزنك، وواحد مول من أيونات النحاس كما يلى:

٢ (٩٦,٥٠٠) (١,١٠) = ٢١٢٠٠٠ چول

= ٢١٢ كيلو چول

ويتضح من ذلك أن واحد ڤولت - كولوم عبارة عن واحد چول.

$$C \times V = J$$

$$١ \times ١ = ١$$

وأن قيمة القوة الدافعة الكهربائية المحسوبة أعلاه هى القوة الدافعة الكهربائية الانعكاسية لخلية دانيال القياسية (E°)، وبالتالى فهى عبارة عن أقصى جهد يمكن الحصول عليه من هذه الخلية، وعلى ذلك فإن القيمة ٢١٢ كيلو چول، هى أقصى كمية شغل يمكن الحصول عليه من عمل هذه الخلايا، وأن أقصى كمية من الشغل المتاح، وهو عبارة عن الشغل الذى لا يتضمن شغل حجم / ضغط "Maximum net Work"، يمكن الحصول عليه من تفاعل كيميائى أجرى عند ثبات كل من درجة الحرارة والضغط، ويعتبر مقياسا للنقص فى الطاقة الحرة «لچيبس» "Gibbs Free Energy" بالنسبة للنظام وبالنسبة لخلية دانيال القياسية:

هو $\Delta G = - 212\ KJ$ حيث إن $\Delta G = - n FE$

حيث (n) هو عدد المولات من الإلكترونات التى تنتقل فى التفاعل (أو عدد فاراداى الناتج)، (F) هى قيمة الفاراد بالوحدات المناسبة، و(E) هى القوة الدافعة بالڤولت، فإذا عبر عن (F) بالمقدار ٩٦,٥٠٠ كولوم فإن (ΔG) الناتجة سوف تكون بالچول، ويرمز للتغيير فى الطاقة الحرة والمستنبطة من القوة الدافعة القياسية بالرمز (ΔG°).

ويعتبر التغيير فى الطاقة الحرة لتفاعل ما مقياسا لقابلية التفاعل للحدوث، فإذا عمل شغل على نظام كى يحدث تغيرا، فإن هذا التغير لن يكون تلقائيا. وعند درجة حرارة وضغط ثابتين يكون التغير التلقائى هو ما يمكن الحصول منه على محصلة شغل مفيد. وبذلك فإنه بالنسبة لأى تفاعل تلقائى سوف تقل الطاقة الحرة للنظام، أى تصبح إشارة (ΔG) سالبة ويحدث ذلك فقط إذا كانت إشارة E موجبة، أى عندما يكون التفاعل تلقائى الحدوث ويصلح مصدرا للطاقة الكهربائية.

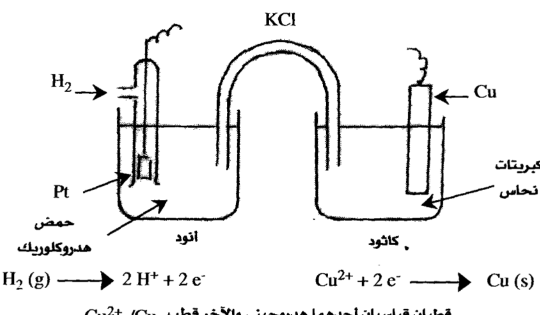
جهود الأقطاب Electrode Potentials:

سبق أن بينا أن التفاعل الكامل لأى خلية كهربائية، يمكن اعتباره مجموع نصفى تفاعلين، وهى التفاعلات التى تحدث عند الأقطاب. ويمكن بنفس الأسلوب اعتبار القوة الدافعة الكهربائية على أنها مجموع جهدى نصف الخلية، ولكن يستحيل تحديد القيمة

المطلقة لجهد نصف الخلية، ولكن يمكن تحديد القيمة النسبية للقطب باستخدام قطب قياس يعطى قيمة الصفر لجهده، ويتخذ مرجعا تقاس عليه جهود أقطاب جميع أنصاف الخلايا.

والقطب المستخدم فى عمليات قياس جهد الأقطاب، هو قطب الهدروچين القياسى، وهو يستخدم تيارا من غاز الهدروچين يدفع تحت ضغط واحد جو فوق قطب من البلاتين مغطى سطحه بالبلاتين المجزأ تجزيئا دقيقا لزيادة مساحة سطحه، ويغمر هذا القطب فى محلول حمضى يحتوى على أيونات الهدروچين [$H^+ (aq)$] عند وحدة الفعالية.

ويوضح الشكل (١١ ـ ٤) قطب هدروچين قياسى موصل مع قطب من النحاس [Cu^{+2}/ Cu] بكوبرى ملحى يحتوى على محلول مركز من كلوريد البوتاسيوم، وذلك لتوصيل التيار بين نصفى الخلية، ولكنه يمنع المزج الميكانيكى لمحلولى نصفى الخلية:



$$H_2 (g) \longrightarrow 2 H^+ + 2 e^- \qquad Cu^{2+} + 2 e^- \longrightarrow Cu (s)$$

قطبان قياسيان أحدهما هدروچينى والآخر قطب Cu^{2+}/Cu

(شكل ١١ـ٤)

ويمكن تمثيل هذه الخلية كما يلى:

$$Pt \,|\, H_2 \,|\, H^+ \,||\, Cu^{2+} \,|\, Cu$$

حيث يكون قطب الهدروچين هو الأنود، وقطب النحاس هو الكاثود، ويشير الخطان المتوازيان إلى القنطرة الملحية التى تصل بين نصفى الخلية، وقيمة القوة الدافعة الكهربائية em f لهذه الخلية تساوى ٠,٣٤ ڤولت.

وتكون قيمة القوة الدافعة الكهربائيـة هى الفرق بين مجموع جهدى نصفى الخلية بالنسبة لنصف التفاعل الخـاص بالأكسدة، ويشار إليه بالرمز E°_{ox}، وجهد نصف الخلية بالنسبـة لنصف التفاعل الخـاص بالاختزال، ويشار إليـه بالرمز E°_{red}، أى أنه بالنسبة للخلية السابقة فى شكل ١١ ـ ٤ تكون تفاعلات نصفى الخلية.

الأنود $H_2 (g) \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ E°_{ox} 0.00 V

الكاثود $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ E°_{red} 0.34 V

ونظرا لاعتبار جهد قطب الهدروچين مساويا للصفر، فإن القوة الدافعة الكهربائية الكلية للخلية يعبر عنها بالقيمة القياسية لقطب النحاس Cu^{+2}/Cu وهى ٠,٣٤ ڤولت.

وجدير بالذكر أن جهود الأقطاب المعطاة هى بالنسبة لأنصاف تفاعلات الاختزال، وإذا كتب الرمز E° فقط دون لاحقه، فإن ذلك يعنى أنه خاص بنصف تفاعل الاختزال، أى يعنى E°_{red}.

وعندما تتكون الخلية من قطب هدروچينى قياسى، وقطب من الزنك Zn^{+2}/Zn قياسى، فإن قطب الزنك يكون هـو الأنود، وقيمة القوة الدافعة الكهـربائية لهذه الخلية تساوى ٠,٧٦ ڤولت، أى أن:

الأنود $Zn (s) \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ E°_{ox} + 0.76 V

الكاثود $2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$ E°_{red} 0.00 V

وتعرف القـيمة ٠,٧٦ ڤولت بجهـد التأكسد، حـيث إنها تمثل تفاعل التأكـسد لنصف الخليـة، ولكننا نعلم أن جـهـد القطب يمثل عادة جـهـد الاختـزال، وكى يمكن الحصول على جهد القطب للزوج Zn^{+2}/Zn، يجب تغيير إشارة جهد التأكسد، بحيث يكون الجهد الناتج ممثلا لعكس تفاعل نصف الخلية وهو جهد الاختزال.

$$2e^- + Zn^{2+} \longrightarrow Zn \qquad E^\circ_{red} \ -0.76\ V$$

وليس من الضرورى أن تستـخدم خلية تشتمل علـى قطب هدروچين قياسى كى نحصل على قيمة الجهد القياسى لقطب آخر، بل يمكن مثلا الحصول على الجهد القياسى لقطب النيكل Ni^{+2}/Ni باستخدام خلية منه ومن النحاس.

$$Ni \mid Ni^{2+} \parallel Cu^{2+} \mid Cu$$

وقيمـة القوة الدافعة الكهربائيـة لهذه الخلية ٠,٥٩ ڤولت، ويعمل فيـها النيكل كأنود.

$$Ni + Cu^{2+} \longrightarrow Ni^{2+} + Cu \qquad E^\circ_{cell} \quad 0.59\ V$$

وبما أنه قد سبق تحديد الجهد القياسى لقطب النحاس Cu^{2+}/Cu.

$$2e^- + Cu^{2+} \longrightarrow Cu \qquad E^\circ_{red} \quad +0.34\ V$$

فإنه بطرح هذه القيمة الخاصة بنصف تفاعل الخلية من القيمة الكلية للخلية سوف نحصل على جهد نصف الخلية الآخر، أى أن:

$$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ_{ox} \quad +0.25\ V$$

ويترتب على ذلك أن جهد قطب النيكل، وهو جهد اختزال، تكون له نفس القيمة مع تغيير إشارتها.

$$2e^- + Ni^{2+} \longrightarrow Ni \qquad E^\circ_{red} \quad -0.25\ V$$

والجدول التالى يمثل الجهود القياسية للأقطاب المختلفة عند ٢٥° سلزيوس.

وترتب الجهود القياسية للأقطاب فى هذا الجدول، بحيث تزداد القيم الموجبة لجهد القطب، أى تزداد قابلية القطب للاختزال، وإذا اتحد أى زوج من الأقطاب لتكوين خلية جلفانية، فإن القطب الذى يحدث عنده نصف التفاعل من نوع الاختزال (أى الكاثود) يكون هو القطب الأدنى فى الترتيب فى الجدول. ويكون نصف التفاعل الخاص بالتأكسد عند الأقطاب ذات الترتيب الأعلى فى الجدول.

ومثال ذلك، إذا تكونت خلية من قطبين قياسيين من الفضة والنيكل:

$$Ag \,|\, Ag^+ \,||\, Ni^{2+} \,|\, Ni$$

فإنه طبقا للقاعدة السابقة نجد أن:

$$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni \qquad E^\circ_{red} \quad -0.250\ V$$

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag \qquad E^\circ_{red} \quad +0.799\ V$$

أى أن أيون الفضة له قابلية أكبر للاختزال، وبذلك يصبح هو الكاثود، على حين يصبح قطب النيكل هو الأنود، ونظرا لأن نصف التفاعل الذى يحدث عند الأنود هو تفاعل تأكسد، فإن جهد نصف هذه الخلية السابقة عبارة عن جهد تأكسد، ولذلك يجب تغيير إشارة جهد نصف الخلية Ni^{2+}/Ni الموجودة بالجدول إلى E°_{ox}.

الأنود $\quad Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^- \qquad E^\circ_{ox}\ 0.250\ V$

الكاثود $\quad 2Ag^+ + 2e^- \longrightarrow 2Ag \qquad E^\circ_{red}\ 0.799\ V$

نصف التفاعل	E° V
$Li^{+} + e^{-} \rightarrow Li$	- ٣,٠٤٥
$K^{+} + e^{-} \rightarrow K$	- ٢,٩٢٥
$Ba^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ba$	- ٢,٩٠٦
$Ca^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ca$	- ٢,٨٥٦
$Na^{+} + e^{-} \rightarrow Na$	- ٢,٧١٢
$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Mg$	- ٢,٣٥٣
$Al^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Al$	- ١,٦٥٢
$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + OH^{-}$	- ٢,٨٢٨٠٦
$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$	- ٠,٧٦٢٨
$Cr^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Cr$	- ٠,٧٤٤
$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe$	- ٠,٤٤٠٢
$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cd$	- ٠,٤٠٢٩
$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$	- ٠,٢٥٠
$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Sn$	- ٠,١٣٦
$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb$	- ٠,١٢٦
$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	صفر
$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu$	+ ٠,٣٣٧
$Cu^{+} + e^{-} \rightarrow Cu$	+ ٠,٥٢١
$I_2 + 2e^{-} \rightarrow 2I^{-}$	+ ٠,٥٣٥٥
$Fe^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Fe$	+ ٠,٧٣١
$Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag$	+ ٠,٧٩٩١
$Br_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Br^{-}$	+ ١,٠٥٥٢
$Cl_2 + 2e^{-} \rightarrow 2Cl^{-}$	+ ١,٣٥٩٥
$F_2 + 2e^{-} \rightarrow 2F^{-}$	+ ٢,٨٧٠
$O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$	+ ١,٢٢٩

وبجمع هاتين المعادلتين يمكن الحصول على التفاعل الكلى للخلية، والحصول كذلك على قوتها الدافعة الكهربائية:

$$Ni + 2\,Ag^{+} \longrightarrow Ni^{2+} + 2\,Ag \qquad E^{\circ}_{cell} \quad +1.049\ V$$

ويلاحظ أنه يجب ضرب نصف تفاعل الاختزال × ٢ (Ag^{+} × ٢) قبل جمع المعادلتين حتى تتعادل أعداد الإلكترونات مع الإلكترونات المفقودة فى تفاعل الأكسدة. وجدير بالذكر أن قيمة E° بالنسبة للقطب Ag / Ag^{+} والموجودة فى الجدول لم تضرب × ٢؛ لأن قيمة جهد القطب تعتمد على كل من درجة الحرارة وتركيز المواد المستخدمة فى تكوين نصف الخلية.

مثال (٥):

استخدم قيم جهد الأقطاب لمعرفة ما إذا كانت التفاعلات التالية تلقائية عندما تكون جميع المواد الموجودة عند وحدة الفعالية.

(أ) $$Cl_2\,(g) + 2\,I^{-}\,(aq) \longrightarrow 2\,Cl^{-}\,(aq) + I_2$$

(ب) $$2\,Ag\,(s) + 2\,H^{+}\,(aq) \longrightarrow 2\,Ag^{+}\,(aq) + H_2\,(g)$$

الحل:

(أ) نلاحظ فى هذا التفاعل أن Cl_2 يختزل إلى Cl^{-}، ولذلك سوف نحتاج إلى E°_{red} لهذا النصف من التفاعل، كما نلاحظ أن I^{-} يتأكسد إلى I_2، مما يجعلنا نحتاج إلى E°_{ox} لهذا النصف من التفاعل، أى أن:

$$Cl_2\,(g) + 2\,e^{-} \longrightarrow 2\,Cl^{-}\,(aq) \qquad E^{\circ}_{red} \quad 1.36\ V$$

$$2\,I^{-}\,(aq) \longrightarrow I_2\,(s) + 2\,e^{-} \qquad E^{\circ}_{ox} \quad -0.53\ V$$

$$Cl_2\,(g) + 2\,I^{-}\,(aq) \longrightarrow 2\,Cl^{-}\,(aq) + I_2\,(s) \qquad +0.83\ V$$

ويتضح بذلك أن القوة الدافعة الكهربائية الكلية وهى $+0.83\ V$ موجبة الإشارة وبذلك يكون هذا التفاعل تلقائيا.

(ب) فى هذا المثال يتأكسد Ag، ولذلك نحتاج إلى E°_{ox}، كما أن H^{+} سوف يختزل، ولهذا فنحن نحتاج إلى E°_{red}.

$$2\,Ag\,(s) \longrightarrow 2\,Ag^{+}(aq) + 2\,e^{-} \qquad E^{\circ}_{ox}\;\; 0.799\ V$$

$$2\,H^{+}(aq) + 2\,e^{-} \longrightarrow H_2\,(g) \qquad E^{\circ}_{red}\;\; 0.000\ V$$

$$2\,Ag\,(s) + 2\,H^{+}(aq) \longrightarrow 2\,Ag^{+}(aq) + H_2\,(g) \qquad emf\; -\; 0.799\ V$$

ونظرا لأن القوة الدافعة الكهربيــة الكلية سالبة الإشارة، (- ٠,٧٩٩ ڤولت) فإن هذا التفاعل غير تلقائى.

أما التفاعل العكسى الذى يحدث بين Ag^{+}، H_2، فسوف يكون تفاعلا تلقائيا؛ لأن القوة الدافعة الكهربائية ستكون موجبة الإشارة (+ ٠,٧٩٩ ڤولت).

وهناك بعض العوامل التى يلزم أخذها فـى الاعتبار عند استخـدام جدول جهود الأقطاب بغرض التنبؤ بمسار التفاعل الكيـميائى؛ ذلك لأن قيمة E تتغير بتغير التركيز، مما قد يؤدى إلى حدوث تفاعلات أخرى غير مـلائمة بين الأنواع المختلفة عند التركيزات العالية. وهناك أيضـا بعض التفاعلات الممكنة نظريا والتى قد تسـرى بمعدل بطىء، وقد لا يكون لها تأثير عملى.

ويتطلب الاسـتخـدام الصحـيح للجدول السـابق، دراسة جـميع أنواع أنـصاف تفاعلات الأقطاب بعناية تامة، التى تنطبق على الدراسة التى نقوم بها، قبل الإقدام على أى تنبؤ.

ويمكن التنبؤ على أساس أنصاف التفاعلات التالية:

$$3\,e^{-} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe \qquad E^{\circ}_{red}\;\; -\,0.036\ V$$

$$2\,e^{-} + 2\,H^{+} \rightleftharpoons H_2 \qquad E^{\circ}_{red}\;\; -\,0.000\ V$$

بأن نواتج تفاعـل الحديد مع H^{+} سـوف تكون عبـارة عن غاز الهـدروچين H_2 وأيونات الحديد Fe^{3+}، حيث إن القوة الدافعة الكهربائـية للتفاعل التام تساوى ٠,٠٣٦ ڤولت، ولكن حالة تأكسد الحديد ثنائى التكافؤ (II) تقع بين الحديد فى حالته الفلزية، وحالة تأكسده إلى الحديد ثلاثى التكافؤ (III).

فبمجرد فقـد ذرة الحديد لإلكترونين وتصبح أيونا ثنائى التكافؤ Fe^{2+} يحدث نوع من المقاومة لحدوث التأكسد.

$$e^{-} + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} \qquad E^{\circ}_{red}\;\; 0.771\ V$$

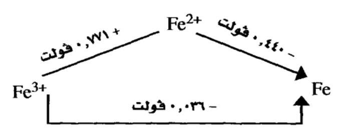
أى أن التفاعل يعطى الأيون ثنائى التكافؤ Fe^{2+} فقط.

وكان من الممكن التنبؤ بهذه الحقيقة عند دراسة نصف التفاعل التالى:

$$2\,e^- + Fe^{2+} \longrightarrow Fe \qquad E^\circ_{red} \; - 0.440\ V$$

حيث نجد أن E°_{ox} بالنسبة لتكوين أيون Fe^{2+} (التفاعل العكسى) عندما يتفاعل فلز الحديد مع أيـونات الهدروچين H^+ تساوى + ٠,٤٤ ڤولت، وهى أكبـر من تلك الخاصة بتكوين أيون Fe^{3+}، وهى تساوى +٠,٠٣٦ ڤولت، وبالتالى فإن التفاعل الأول هو التفاعل المفضل.

ويمكن تلخيص جهود القطب بالنسبة للحديد وأيوناته كما يلى:



ويوضح هذا المخطط تفسيـرا للتنبؤات السابقة، إذا تذكرنا أن التـأكسد هو عكس العلاقة المرادفة لجهد القطب.

التغير فى طاقة چيبس الحرة (ΔG) والقوة الدافعة الكهربائية (E):

كما ذكرنا سالفـا فإن قيمة القوة الدافعة الكهربائيـة القياسية E° لأى خلية تعتبر مقياسا للنقص فى قـيمة التغير فى طاقة چيبس القـياسية الحرة ΔG° لتفاعل هذه الخلية طبقا للمعادلة التالية:

$$\Delta G^\circ = - n\, E^\circ\, F$$

ومن هذه المعادلة يمكن حـساب قيم ΔG° إذا عرفت قيم E°. وفيمـا يلى مثال يوضح ذلك.

مثال (٦):

احسب ΔG° للتفاعل:

$$2\,Ag\,(s) + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\,AgCl\,(s)$$

وذلك بالاستعانة بقيم E° الموضحة بالجدول الخاص بذلك.

الحل: باستخـدام قيم E° لأنصاف خـلايا التفاعل المذكـور عاليـه نحصل على المعادلات التالية:

$$2\,Ag\,(s) + 2\,Cl^-\,(aq) \longrightarrow 2\,AgCl\,(s) + 2\,e^- \qquad E^\circ_{ox}\ \ -0.222\ V$$

$$2\,e^- + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\,Cl^-\,(aq) \qquad E^\circ_{red}\ \ +1.359\ V$$

بالجمع $2\,Ag\,(s) + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\,AgCl\,(s) \quad E^\circ_{cell} \quad +1.137\ V$

وحيث إن قيمة n فى المعادلة $\Delta G^\circ = -\,n\,E^\circ\,F$ يمكن تحديدها من عدد الإلكترونات المستخدمة فى التفاعل، وهى هنا ٢ (حيث تم استخدام ٢ مول من الإلكترونات) وبتطبيق المعادلة للحصول على ΔG°.

$$\Delta G^\circ = -\,(2)\,(1.137)\,(96500)$$

$\therefore$ ΔG° = ٢١٩٤٠٠ چول.

= ٢١٩,٤ كيلو چول.

مثال (٧):

احسب قيمة ΔS° للتفاعل التالى:

$$2\,Ag\,(s) + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\,AgCl\,(s)$$

علما بأن ΔH° لهذا التفاعل هى − ٢٥٤ كيلو چول.

الحل: باستخدام قيمة ΔG° التى تم الحصول عليها من المسألة السابقة لنفس التفاعل وباستخدام المعادلة التالية (انظر باب الديناميكا الحرارية).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$$

نحصل على قيمة ΔS°، علما بأن درجة الحرارة عند الظروف القياسية هى ٢٥°س، أى ٢٩٨ مطلقة.

وعليه فإن:

$$-219.4 = -254.0 - T\,\Delta S^\circ$$

$\therefore$ $\Delta S^\circ = \dfrac{٣٤,٦ \times ١٠^{٣}}{٢٩٨}$ = − ١١٦ چول/ درجة مطلقة.

العلاقة بين ثابت اتزان التفاعل (K) والقوة الدافعة الكهربائية (E):

من المعروف أن العلاقة التى تربط التغير فى طاقة چيبس الحرة، وثابت الاتزان لتفاعل ما هى:

$$\Delta G^\circ = -2.3\ RT \log K$$

وحيث إن لدينا علاقة سابقة تربط بين ΔG°، E° كالآتى:

$$\Delta G^\circ = -n E^\circ F$$

فإنه يمكن مساواة المعادلتين السابقتين ونحصل على الآتى:

$$n E^\circ F = 2.3\ RT \log K$$

$$\therefore \quad E^\circ = \frac{2.3\ RT \log K}{n F}$$

وحين تتم القياسات عند الظروف القياسية، فإن درجة الحرارة يتم التعويض عنها بالقيمة ٢٩٨ مطلقة، وباستبدال كل من R، F بقيمها فى المعادلة السابقة نحصل على ما يلى:

$$E^\circ = \frac{0.05916}{n} \log K$$

وعليه يمكن الاستعانة بقيم E° لأى تفاعل حساب ثابت اتزان هذا التفاعل باستخدام المعادلة السابقة.

مثال (٨):

باستخدام النتائج الكهروكيميائية عند ٢٥ْ س للتفاعل:

$$Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + Ag(s)$$

احسب ثابت الاتزان لهذا التفاعل (K).

الحل: ثابت اتزان التفاعل K هو:

$$K = [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}][Ag^{+}]$$

ومن أنصاف تفاعل الخلية وقيم E° لكل منها نحصل على الآتى:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^{-} \qquad E^\circ_{ox} = -0.771\ V$$

$$e^{-} + Ag^{+} \longrightarrow Ag(s) \qquad E^\circ_{red} = +0.799\ V$$

بالجمع $Fe^{2+} + Ag^{+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ag(s) \qquad E^\circ_{cell} \quad +0.028\ V$

$$\therefore \quad E^\circ = \frac{0.0592\ V}{n} \log K$$

$$\therefore \quad +0.028\ V = \frac{0.0592\ V}{1} \log K$$

$$\therefore \quad \log K = 0.47$$

$$\therefore \quad 3 = K$$

تأثير التركيز على القوة الدافعة الكهربائية للخلية:

لاحظنا فيما سبق أننا لم نعبر عن أى تركيزات عند الإشارة إلى المحاليل المستخدمة فى الخلايا المستخدمة حتى الآن؛ لأننا افترضنا القياسات عند الظروف القياسية، وهى تعنى التركيزات واحد مول لكل لتر، وأن درجة الحرارة ٢٥ْ س. ولكن فى الحياة العملية فإننا نستخدم تركيزات غير الوحدة، وحين يتم استخدامها يجب الإشارة إلى ذلك فى صيغة الخلية حتى يمكن التعويض بها عند محاولة حساب قيمة E لهذه الخلايا. ولقد أوضح العالم نرنست "Nernst" أن العلاقة بين E، E° وتركيزات المواد الداخلة والناتجة من التفاعل هى على النحو التالى للتفاعل التالى:

$$w\,W + x\,X \longrightarrow y\,Y + z\,Z$$

$$E = E^{\circ} - \frac{2.3\,RT}{n\,F} \log Q$$

حيث Q تحسب من المعادلة:

$$Q = [Y]^{y}\,[Z]^{z} / [W]^{w}\,[X]^{x}$$

ويوضح القوس [ ] قيم تركيزات المواد الناتجة من التفاعل، وقد تم التعويض بها بدلا من التركيزات الفعالة؛ نظرا لأن أغلب القياسات تتم عند تركيزات منخفضة يصبح عندها التركيز الفعال معادلا تقريبا للتركيزات العادية. ولتوضيح استعمال المعادلة السابقة نستعرض الأمثلة التالية:

مثال (٩):

احسب E لنصف الخلية Zn^{2+}/Zn علما بأن تركيز Zn^{2+} هو ٠,١ مولارى.

الحل: طبقا لتفاعل نصف الخلية السابقة فإن:

$$Zn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Zn \qquad E^{\circ}_{red} = -0.76\ V$$

وبتعيين Q نجد أن:

$$Q = [Zn] / [Zn^{2+}]$$

وحيث إن [Zn] يؤخذ بالوحدة:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

$$= -0.76 - 0.0296 \log \frac{1}{0.1}$$

$$\therefore \quad E = -0.79 \text{ V}$$

مثال (١٠):

احسب E°_{cell} للخلية التالية:

$$Ni | Ni^{2+} \ (0.01\ M) \ || Cl^{-} \ (0.2\ M) | Cl_2 \ (1\ atm) | Pt$$

مستخدما قيم E° لأنصاف الخلايا المعروفة فى الجدول الخاص بذلك.

الحل: طبقا لما ذكرناه فى هذا الباب فإنه:

أ ـ الأكسدة تحدث عند الأنود، وهو قطب النيكل:

$$Ni \longrightarrow Ni^{2+} + 2e^{-} \qquad E^{\circ}_{ox} = +0.25 \text{ V}$$

ب ـ الاختزال يحدث عند الكاثود، وهو قطب الكلور:

$$2e^{-} + Cl_2 \longrightarrow 2Cl^{-} \qquad E^{\circ}_{red} = +1.36 \text{ V}$$

بجمع (أ)، (ب) نحصل على تفاعل الخلية،و E° للخلية كما يلى:

$$Ni + Cl_2 \longrightarrow Ni^{2+} + 2Cl^{-} \qquad E^{\circ}_{cell} = +1.61 \text{ V}$$

وحيث إن n = ٢ ، وباستخدام معادلة نرنست

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Cl^{-}]^2 [Ni^{2+}]}{PCl_2}$$

$$= +1.61 - 0.0296 \log \left(\frac{(0.2)^2 (0.01)}{(1)}\right)$$

$$= +1.61 - 0.0296 \log 0.0004$$

$$= +1.61 + 0.10$$

$$= +1.71 \text{ V}$$

مثال (١١):

إذا أعطيت خلية جلفانية تفاعلها كالآتى:

$$Mg\,(s) + 2H^{+} \longrightarrow Mg^{2+}\,(aq) + H_2\,(g)$$

وقيمة E°_{cell} = ٢,٣٦٣ ڤولت.

احسب تركيز أيون الهدروچين $[H^+]$ فى الخلية التى بها تركيز $[Mg^{2+}]$ = واحد مولارى، وضغطه الهدروچينى P_{H_2} = واحد جو، وقيمة E_{cell} = ٢,٠٩٩ ڤولت.

الحل:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Mg^{2+}]\,[P_{H_2}]}{[H^+]^2}$$

$$+2.099 = +2.363 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[H^+]^2}$$

$$\therefore [H^+] = 3.5 \times 10^{-5}\ M$$

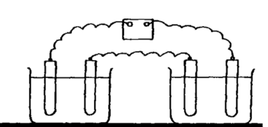
$$\therefore \ pH = -\log [H^+]$$

$$= 4.46$$

الباب الثانى عشر

الحالة الغروانية

Colloidal State



تذوب كثيرا من المواد فى الماء، مثل السكر وملح الطعام، مكونة محلولا رائقا، ولا يمكن فصل المادة الذائبة من المحلول لا بالترشيح ولا بالترسيب بالجاذبية الأرضية، ولهذا يعرف هذا النوع من المحاليل باسم المحاليل الحقيقية "True Solutions"؛ لأنه لا يمكن رؤية جسيمات أو جزيئات المذاب بالعين المجردة، كما أن المحلول أصبح متجانسا فى كل جزء من أجزائه.

وهناك مواد أخرى لا تذوب فى الماء، مثل الطباشير، فمهما رج المحلول، فإنه يمكن رؤية دقائق الطباشير وهى معلقة فى الماء، وإذا تركنا المحلول جانبا مدة من الزمن فإن دقائق الطباشير سوف تتجمع فى قاع الإناء.

وإذا فرضنا أننا وضعنا مادة من النوع الثانى فى سائل ما، فإننا نحصل بذلك على طورين، طور سائل يتكون من السائل المستخدم، وطور صلب يتكون من جسيمات المادة المعلقة فى السائل.

وإذا استطعنا تخفيض حجم جسيمات المادة المعلقة، فإننا سنصل إلى مرحلة لا نستطيع فيها رؤية هذه الجسيمات الصغيرة بالعين المجردة، فهى قد انتشرت فى السائل، ويبدو لنا السائل متجانسا تمام التجانس، ولكننا نستطيع رؤية هذه الجسيمات مع ذلك إذا استخدمنا الميكروسكوب الفائق "Ultramicroscope".

وتمثل هذه الحالة الأخيرة الأنظمة الغروانية، وتسمى جسيمات المادة بالطور المنتشر، ويسمى السائل بوسط الانتشار.

ويتضح من ذلك أن الفرق بين المحلول الحقيقى والمحلول الغروانى هو فى حجم جسيمات المادة المنتشرة فى السائل، فيتراوح قطر الجسيمات فى أغلب

المحاليل الغروانية بين ١ - ١٠٠ مليميكرون، أى يتراوح بين 10^{-6} - 10^{-7} من السنتيمتر، وعلى ذلك فإن الطور المنتشر غير مستمر، أى أنه يلزم للانتقال من جسيم إلى آخر، عبور وسط الانتشار، وهو السائل الذى يعد وسطا مستمرا.

وقد كان العالم جراهام هو أول من لاحظ أن هناك مواد تمر فى خلال الأغشية شبه المنفذة مثل السكر والملح، وأطلق عليها اسم المتبلورات Crystalloids، وأن هناك مواد أخرى مثل الجيلاتين والغراء لا تمر من خلال هذه الأغشية، وأطلق عليها اسم الغروانيات Colloids نسبة إلى الغراء الذى كان يستخدمه فى تجاربه.

ولا تعد المحاليل الغروانية قاصرة على المواد العضوية، فهناك كثير من المواد يمكن تحضيرها فى حالة غروانية تحت ظروف خاصة، مثل بعض الأملاح وبعض الفلزات.

أنواع المحاليل الغروانية:

هناك ثمانية أنواع من المحاليل الغروانية، وهى:

١ - غاز منتشر فى سائل مثل الرغوة Foam.

٢ - غاز منتشر فى مادة صلبة كما فى بعض المعادن Minerals.

٣ - سائل منتشر فى غاز مثل الضباب Fog.

٤ - سائل منتشر فى سائل مثل المستحلبات Emulsions.

٥ - سائل منتشر فى مادة صلبة مثل الهلام (جل Gel).

٦ - مادة صلبة منتشرة فى غاز مثل الدخان Smoke.

٧ - مادة صلبة منتشرة فى سائل مثل الصول Sol.

٨ - مادة صلبة منتشرة فى مادة صلبة أخرى مثل الزجاج الملون.

طرق تحضير الغروانيات:

توجد طريقتان أساسيتان لتحضير الغروانيات هما طريقة الانتشار وطريقة التكثيف.

أولا - طرق الانتشار Dispersion:

بعض المواد تكون محاليل غروانية بمجرد تدفئتها فى وسط انتشار مناسب لها، ومن أمثلة هذه المواد الجيلاتين والنشا فى الماء. ولكن كثيرا من المواد الأخرى تحتاج إلى

تفتيت جسيماتها الكبيرة إلى جسيمات يصل حجمها إلى حجم الجسيمات الغروانية، ويتم ذلك بإحدى الطرق التالية:

١ ـ التفتيت الميكانيكي:

تتضمن هذه الطريقة سحق المادة إلى مسحوق ناعم تحت وسط الانتشار في مطاحن خاصة، حيث تنتشر الجسيمات صغيرة الحجم على هيئة محلول غرواني.

٢ ـ إزالة عامل التجمع:

إذا كانت الجسيمات الغروانية قد ترسبت من المحلول؛ نتيجة لإضافة عامل ساعد على تجمعها وترسيبها، فإنه يمكن بإزالة الزيادة من هذا العامل عودة هذه الجسيمات إلى المحلول الغرواني، ومثال ذلك أنه إذا أزيلت أملاح الأمونيوم من راسب كبريتيد الزنك في المجموعة الرابعة، فإن كبريتيد الزنك قد يعود إلى تكوين محلول غرواني.

٣ ـ إضافة عامل تجزئة Peptizing Agent:

وجد بالتجربة أن بعض المواد تساعد على تفتيت بعض الرواسب وتحويلها إلى غروانيات، ومثال ذلك إضافة الماء إلى الأصماغ أو الچيلاتين، وكذلك إضافة كبريتيد الهدروچين إلى كبريتيدات بعض الفلزات، أو إضافة هدروكسيد الصوديوم إلى هدروكسيدات بعض الفلزات، ويبدو أن الأيون المشترك هو العامل المؤثر في عملية التجزئة في بعض هذه الحالات.

٤ ـ التفتيت بالكهرباء:

عند إمرار شرارة كهربائية بين قطبين من الفلز المراد تحضير محلول غرواني منه تحت سطح الماء، فإن بعض هذا الفلز يتبخر ثم يتكثف إلى محلول غرواني، ويمكن اعتبار هذه الطريقة من طرق التكثيف؛ بسبب تبخر الفلز بفعل التيار الكهربائي، ثم تكثيفه على هيئة جسيمات غروانية بفعل الماء. وقد حضرت بهذه الطريقة التي عرفت باسم «طريقة بريديج» نسبة إلى مكتشفها، محاليل غروانية من كثير من الفلزات مثل البلاتين والبالديوم والإيريديوم والذهب والفضة.

٥ ـ بالتفتيت الكهروكيميائي Electrochemical:

عند وضع كاثود من الرصاص في محلول هدروكسيد الصوديوم وإمرار التيار الكهربائي في المحلول، فإنه عندما تزيد شدة التيار عن قيمة حرجة معينة، يتفتت فلز الرصاص ويتلون المحلول باللون الأسود؛ نتيجة لتكون محلول غرواني من الرصاص في

الماء. ويعتقد أنه يتكون فى أول الأمر ملغم مؤقت أو سبيكة مؤقتة بين الرصاص والصوديوم التى تتفتت بعد ذلك فى وجود الماء. ويمكن تحضير محاليل غروانية من الزئبق والبزموت والقصدير بنفس الأسلوب.

٦ ـ باستخدام الموجات فوق الصوتية Ultrasonic Waves:

الموجات فوق الصوتية موجات عالية التردد ولا يمكن للأذن سماعها، وهى تتميز بطاقتها الميكانيكية العالية، ويمكن استخدامها لتفتيت الفلزات إلى جسيمات فى نطاق حجم الجسيمات الغروانية.

ثانيا - طرق التكثيف Condensation:

يتم فى هذه الطريقة تجميع الجزيئات أو الجسيمات الصغيرة إلى جسيمات أكبر يصل حجمها إلى حجم الجسيمات الغروانية، ويتم ذلك عادة بإحدى الطرق التالية:

١ ـ الاختزال:

يتم فى هذه العملية اختزال الأملاح أو الأكاسيد بواسطة الهدرازين أو الفورمالدهيد. كذلك استخدم غاز الهدروچين لاختزال أكسيد الفضة إلى الفضة الغروانية. وقد أمكن بهذه الطريقة تحضير محاليل غروانية من كل من الذهب والبلاتين والبالديوم، ووجد أن إضافة قدر صغير من الصمغ العربى أو الچيلاتين يساعد على تكوين المحلول الغروانى. ويجب عدم استخدام إلكتروليتات فى هذه الطريقة؛ لأن الإلكتروليتات تساعد على ترسيب الجسيمات الغروانية.

٢ ـ الأكسدة:

عندما تتكون مادة غير ذائبة فى تفاعل الأكسدة، فقد يتكون منها محلول غروانى. ومثال ذلك تأكسد كبريتيد الهدروچين بواسطة ثانى أكسيد الكبريت، وينتج فى هذه الحالة الكبريت الغروانى.

٣ ـ التحلل المائى:

يمكن الحصول على محاليل غروانية من بعض هدروكسيدات الفلزات بتسخين مركبات الكلوريدات أو الأسيتات، أو نترات هذه الفلزات. وما يحدث فى هذه الحالة هو التحلل المائى لهذه الأملاح السابقة وتحولها إلى هدروكسيدات غروانية. ومثال ذلك تسخين محلول كلوريد الحديديك إلى درجة الغليان، فبعد مرور مدة قصيرة من الزمن يتحول لون المحلول من الأصفر إلى اللون البنى؛ نتيجة لتكون هدروكسيد الحديد بواسطة التحلل المائى.

ولا تستخدم أملاح الكبريتات فى هذه الطريقة؛ لأن أيون الكبريتات يعجل بترسيب الجسيمات الغروانية الناتجة.

٤ ـ التبادل المزدوج:

يمكن الحصول على محلول غروانى بالتبادل المزدوج بين كاشف ومحلول غروانى آخر، ومثال ذلك تفاعل كبريتيد الهدروچين مع محلول غروانى من هدروكسيد الرصاص، وينتج فى هذه الحالة محلول غروانى من كبريتيد الرصاص. كذلك أمكن تحضير محلول كبريتيد الفضة الغروانى بتفاعل المحلول الغروانى للفضة مع محلول الكبريت الغروانى.

٥ ـ الطريقة الكهربائية:

يستخدم فى هذه الطريقة قوس بريديج الكهربائى وسبق ذكرها فى طرق الانتشار، ومع ذلك يمكن اعتبارها أيضا من طرق التكثيف؛ لأن الشرارة الكهربائية تحول الفلز الذى تتكون منه الأقطاب إلى بخار يعاد تكثيفه بعد ذلك بواسطة السائل إلى محلول غروانى (صول). ويستخدم فى هذه الطريقة تيار مستمر شدته بين ٥ ـ ١٢ أمبير ويصل جهده إلى ٢٠ ـ ١٠٠ ڤولت.

وقد يساعد فى هذه الطريقة إضافة عامل تفتيت أو تجزئة، و إضافة إلكتروليت مثل بيكبريتيت الصوديوم.

٦ ـ تبادل المذيب:

يذوب الكبريت فى الكحول، ولكنه لا يذوب فى الماء، ولهذا إذا أضفنا كمية كبيرة من الماء إلى محلول الكبريت فى الكحول يحدث ترسيب للكبريت على هيئة كبريت غروانى فى الماء، ولهذا تعرف هذه الطريقة باسم تبادل المذيب.

٧ ـ التفكك بالضوء:

فى حالات خاصة يتكون المحلول الغروانى عندما يترسب أحد المركبات بواسطة الضوء، وقد حضر الذهب الغروانى بهذه الطريقة.

تنقية المحاليل الغروانية:

المحاليل الغروانية المحضرة بالطرق السابقة، عادة ما تكون مختلطة ببعض المواد المتبلورة، ويمكن التخلص من هذه المواد بإحدى الطرق التالية:

١ - الفصل الغشائى (الديلزة) Dialysis:

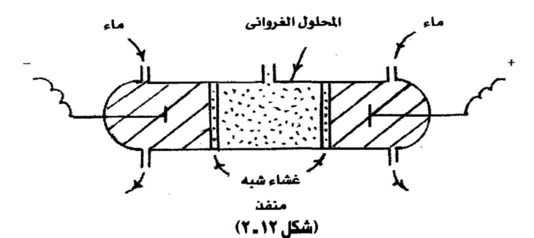
يستخدم فى هذه الطريقـة غشاء شبه منفذ يسمح بمرور المواد المتبلورة، ولا يسمح بمرور الغروانيات. ويوضع المحلول الغروانى فى داخل هذا الغشاء، ثـم يغمر فى إناء به ماء نقى يتـجدد باستـمرار، فتنفذ جـزيئات المادة المتبلورة أو أيـوناتها من خلال الغـشاء ويحملها معه الماء، ويتبقى المحلول الغروانى فى داخل الغشاء فى حالة نقية، ويمكن الإسـراع بعملية الديلزة برفع درجة الحرارة؛ لأن معامل انتشار الإلكتروليت يزداد بنحو ٢ ٪ لكل درجة سلزيوس.

المحلول الغروانى
غشاء شبه منفذ
ماء

(شكل ١٢-١)

٢ - الفصل الغشائى الكهربائى Electrodialysis:

يسـاعد المجـال الكهـربائى على إزالة الإلكتـروليتـات من المحـاليل الغروانيـة. ويستـعمل فى هذه الطريقة جـهاز كما فى الشكـل التالى (١٢ ـ ٢)، يتكون من ثلاث حـجرات، يوضع المحلول الغـروانى فى الحـجرة الوسطـى، على حين تملأ الحجـرتان الطرفيتان بالماء وتوضع بها الأقطاب الكهربائية، وتفـصل الحجرتان الطرفيتان عن الحجرة الوسطى بغشائين شبه منفذين.



(شكل ١٢-٢)

ويؤدى مـرور التـيـار الـكهـربائى فى الدائرة إلى الإسـراع فـى هجـرة أيونات الإلكتروليت من المحلول الغروانى إلى الماء.

٣ - الترشيح الفائق Ultrafiltration:

الجسيمات الغروانية رغم كبر حجمها عن حجم الجزيئات، إلا أنها تستطيع المرور خلال مسام ورق الترشيح المعتاد، ولذلك تستخدم أنواع خاصة من ورق الترشيح بعد غمسها فى الجيلاتين أو الكلوديون وتقويتها بواسطة الفورمالدهيد فى حالة الجيلاتين، وذلك لتضييق مسامها حتى تمنع مرور الجسيمات الغروانية.

وعادة ما يستعمل ضغط مرتفع فى عملية الترشيح الفائق قد يصل إلى نحو ٢٠ جو، ويمكن استخدام أنواع أخرى من الأغشية مثل السيلوفان وغيرها، بحيث تمر بها جزيئات المادة المتبلورة ولا تمر بها الجسيمات الغروانية.

الخواص العامة للمحاليل الغروانية:

يمكن تقسيم المحاليل الغروانية إلى نوعين، يعرف النوع الأول منهما باسم كاره للسائل "Lyophobic" وعندما يكون الماء هو وسط الانتشار يسمى كاره للماء "Hydrophobic"، ويعرف النوع الثانى منهما باسم محب للسائل "Lyophilic"، وعندما يكون الماء هو وسط الانتشار يعرف باسم محب للماء، أو أليف الماء "Hydrophilic".

ويمكن بيان الفرق بين هذين النوعين من المحاليل الغروانية بمقارنة خواص بعض المحاليل الغروانية الكارهة للسائل مثل المحاليل الغروانية للفلزات أو بعض الكبريتيدات مثل كبريتيد الزرنيخ، بخواص بعض الغروانيات المحبة للسائل مثل الجيلاتين، كما فى الجدول التالى:

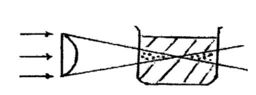
ويجب ملاحظة أن هناك أنواعا من المحاليل الغروانية تقع خواصها وسطا بين هذين القسمين السابقين، ومن أمثلتها بعض الهدروكسيدات مثل هدروكسيد الألومنيوم وهدروكسيد الحديديك.

الخواص الضوئية Optical Properties:

إذا أمر شعاع من الضوء فى سائل نقى أو محلول رائق مثل محلول السكر فى الماء، فإنه لا يمكن رؤية هذا الشعاع إذا نظر إليه من اتجاه متعامد على مساره فى المحلول.

أما إذا أمر شعاع الضوء فى محلول غروانى، فإنه يمكن رؤية هذا الشعاع؛ وذلك لأن الجسيمات الغروانية قد أدت إلى تشتيت الضوء، وهى تشبه فى فعلها هذا ما تفعله ذرات الغبار المعلقة فى الهواء فى شعاع من الضوء داخل حجرة مظلمة.

كبريتيد الزرنيخ	الجيلاتين
صول كاره للسائل	صول محب للسائل
١ - غير انعكاسى، فعند تبخيره أو تبريده لا يمكن إعادته إلى صول مرة أخرى بإضافة السائل.	١ - انعكاسى، فالمادة الصلبة الناتجة من نوع الجل (الهلام) ويمكن إعادتها إلى صول بإضافة السائل.
٢ - تركيز الجسيمات الغروانية فى الصول منخفض.	٢ - يمكن تحضير صول عالى التركيز من الچيلاتين.
٣ - الطاقة الحركية للجسيمات عالية، ويمكن رؤيتها بالميكروسكوب الفائق.	٣ - لا يمكن مشاهدة حركة الجسيمات تحت الميكروسكوب الفائق.
٤ - لا تزيد لزوجة المحلول الغروانى على لزوجة السائل.	٤ - تزيد لزوجة الصول كثيرا على لزوجة السائل.
٥ - يمكن ترسيب الجسيمات الغروانية بكميات صغيرة من الإلكتروليت.	٥ - لا تترسب بإضافة كميات صغيرة من الإلكُتروليت.



وقد كان فاراداى هو أول من لاحظ هذه الظاهرة، ولكن «تندال» "Tyndall" هو أول من قام بدراستها، ولهذا سميت باسم ظاهرة تندال، ووجد أنه إذا مر شعاع من الضوء فى وسط به طور غير مستمر (جسيمات) يصل حجمها إلى طول موجة شعاع الضوء، فإن هذا الشعاع سوف يتشتت ونحصل على ما يسمى بمخروط تندال كما فى الشكل المقابل. وقد تكون هذه الجسيمات أصغر من أن ترى بالميكرسكوب، ولكن يمكن أن يرى تشتت الضوء الناتج عنها.

الخواص الحركية والحركة البراونية:

عند النظر إلى محلول غروانى بواسطة الميكرسكوب الفائق، نجد أن جسيمات المادة الغروانية تتحرك حركة عشوائية فى وسط الانتشار.

وقد كـان عالم النبـات «روبرت براون» "Robert Brown" أول من لاحظ هذه الحركـة عندما وضع بعض حـبوب اللقـاح فى الماء، ولهذا سـميت هذه الحـركة باسم «الحركة البراونية» "Brownian Movement" نسبة إليه.

وقد لوحظ فيما بعد أن هذه الحركة قد لوحظت بالنسـبة لجميع الجسيمات المعلقة فى سائل، وهى لا تعـتمد على طبيـعة هذه الجسيمـات ولا على طبيعة الـسائل، وقد فسرت هذه الحركة العشوائية على أنها جاءت نتيجة للاصطدامات المتوالية لجزيئات وسط الانتشار بجـسيمات المادة المعلقة. ومن الطبيـعى أنه كلما صغر حجم هذه الجـسيمات، زادت السرعة التى تتـحرك بها، ولذلك نجد أن الحركة البراونيـة أعلى ما يمكن فى حالة الغروانيات الـكارهة للسائل أو للماء؛ لأن جسـيماتها لا تحـيط نفسها بجزيـئات السائل وبذلك تكون خفيفة الوزن، أما الغروانيات المحبة للسائل أو للماء فهى تكون عادة كبيرة الحجم؛ لأن جـسيماتهـا تحيط نفسهـا بعديد من جزيئـات السائل أو الماء، وبذلك تقل حركتها.

الخواص الكهربائية والإلكتروفورية Electrophoresis:

وجد أن الجسيمات الغروانية تحمل عادة شـحنة كهربائية متجانسة، وقد تم إثبات ذلك بوضع صول غـروانى فى مجال كـهربائى، ولوحظ أن جسـيمات المادة الغـروانية تتحرك جميعها فى اتجاه واحد تبعا لنوع الشحنة الكهربائية الحاملة لها.

ويعرف انتقال الجسيمات الغروانيـة بتأثير التيار الكهربائى باسم «الإلكتروفورية»، ويمكن تفسير هذه الخاصية بوجود طبقة كهربائية مزدوجة على السطح الفاصل بين الطور المنتشر بين وسط الانتشار.

ويمكن تعيين السرعـة التى تتحرك بها الجـسيمات الغروانيـة فى المجال الكهربائى بواسطة العلاقة التالية:

$$V = Z D E / 4 \Pi n$$

حيث V = سرعة الجسيمات المشاهدة.

Z = جهد زيتا.

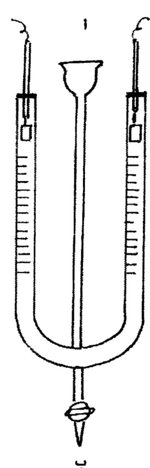
D = ثابت العزل للوسط.

E = مجال الجهد، وعلى ذلك فإن $\frac{V}{E}$ تمثل حركية الجسيمات "Mobility".

n = معامل اللزوجة.

ويتبين من هذه العلاقة أنه يمكن تعيين جهد زيتا (Z) بالنسبة لجسيمات الغروانى إذا علمت حركية هذه الجسيمات "Mobility".

ولتعيين حركية الجسيمات الغروانية يستخدم جهاز كما الشكل المرفق، وهو يتكون من أنبوبة على هيئة حرف U وفرعاها مدرجان، ومتصل بها أنبوبة أخرى بها قمع (أ) وفى نهايتها صنبور (ب).



وتبدأ التجربة بملء الأنبوبة الوسطى من الكأس إلى الصنبور بالمحلول الغروانى. وتملأ الأنبوبة U بماء توصيله الكهربائى النوعى مماثل لتوصيل الصول، ويلاحظ ألا يزيد ارتفاع الماء فى فرعا الأنبوبة U على ٣ سنتيمترات. ويوضع الجهاز بأكمله بعد ذلك فى الترموستات، وعند اتزان درجة حرارة الجهاز يفتح الصنبور باحتراس للسماح للصول بالدخول إلى فرعى الأنبوبة، ويجب الحفاظ على سطح التماس الفاصل بين الماء والصول ظاهرا.

ويوضع بعد ذلك قطبان من البلاتين فى فرعى الأنبوبة بينهما فرق فى الجهد نحو ١٠٠ ڤولت. وعند إغلاق الدائرة الكهربائية يبدأ سطح الانفصال فى أحد فرعى الأنبوبة فى الارتفاع تدريجيا، على حين يبدأ سطح الانفصال فى الفرع الآخر فى الهبوط. ويتم تسجيل سرعة هذه الحركة ولتكن السرعة (V). ولتعيين ممال الجهد (E) يجب معرفة فرق الجهد الفعال بين القطبين، وعند معرفة قيمة E يمكن تعيين حركية الجسيمات الغروانية.

وقد تبين من كثير من التجارب أن حركية الجسيمات الغروانية تصل إلى نحو ٢ - ٥ × $١٠^{-٤}$ سم/ ثانية، وهى تكافئ تقريبا السرعة التى يتحرك بها أيون الكلوريد تحت ممال من الجهد يصل إلى واحد ڤولت كل سنتيمتر، وتصل هذه السرعة إلى ٦,٨ × $١٠^{-٤}$.

ويلاحظ أن الجسيمات الغروانية التى تحمل شحنة سالبة مثل جسيمات الكبريت الغروانى تتحرك ناحية القطب الموجب، أما الجسيمات التى تحمل شحنة موجبة مثل جسيمات هدروكسيد الحديد فتتجه نحو القطب السالب.

وفى حالة الغروانيـات المحبة للماء، مثل البـروتينات، تحمل جسيمـاتها شحنات متجانسة، ولكن علاقتها باختلاف الرقم الهدروچينى للمحلول فهى عند تركيز معين من أيون الهدروچين يعرف باسم نقطة التعادل الكهربائى "Isoelectric Point" تكون عديمة الشحنة، وإذا قل عند ذلك تـركيز أيون الهدروچين تحـمل شحنة موجـبة، وإذا زاد عن ذلك تحمل شحنة سالبة.

وقد فسر ثبات المحاليل الغروانية على أساس وجـود طبقة كهربائية مزدوجة تحمل نفس النوع من الشـحنات وتحيط بالجسـيمات الغـروانية، ولذلك يحـدث تنافر بين هذه الجسيمات، ولا يقترب بعضها من بعض إلى مسافة كافية لحدوث تجمعها.

مصدر شحنات الجسيمات الغروانية:

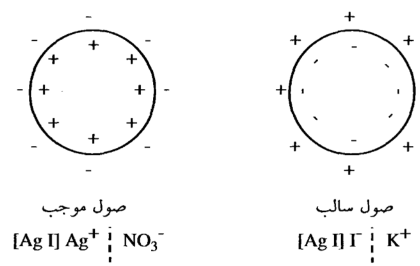
هناك تفسيرات لمصـدر الشحنات على الجسيمات الغروانية، يعـتمد أحدهما على الامتزاز السطحى، ويعتمد الآخر على خاصية التفكك للمجموعات السطحية.

١ - الامتزاز السطحى Adsorption:

تتلخص هذه النظرية فى أن الشحنات التى تحـملها الجسيمات الغـروانية تنشأ عن امتزاز الأيونات من المحلول. وقـد لوحظ أن هناك دائما قدرا صغيرا من الإلكتـروليتات يتبقى فى المحلول الغروانى، وأنه عند إزالة هذا القـدر الصغير من الإلكتروليت بواسطة الديلزة المتعاقـبة ينتج عنه تكتل الجسيمـات الغروانية فى وحدات أكبـر، ثم ينتهى الأمر بترسيب الصول.

كذلك لوحظ أن المحلول الغروانى للذهب (صول الذهب) المحـضر بطريقة قوس بريديج لا يكون ثابتـا إلا إذا احتوى المحلول على قـدر صغيـر جدا من القلوى لا يزيد تركيزه على ٥ ـ ١٠ × ١٠^{-٤} جرام مكافئ.

كذلك عند إضافـة محلول مخفف من نترات الفـضة إلى زيادة من محلول يوديد البوتاسيوم يتكون صول سالب، على حين إذا أضـيف محلول يوديد البوتاسيوم المخفف إلى زيادة من مـحلول نترات الفـضة، يتكون صـول موجب. ويمكن تفـسيـر ذلك بأن الجسيمات الغروانية فى الحـالة الأولى تمتز أيونات اليوديد على سطحها لوجود زيادة من هذه الأيونات فيـتكون صول سالب، وتترتب حـولها أيونات البوتاسـيوم فى المحلول. ويمكن تمثيل الجسيمات الغروانية فى هذه الحالة كما يلى $[Ag\ I]\ I^- \mid K^+$.



أما فى الحالة الثانية فإن جسيمات يوديد الفضة الغروانية تمتز أيونات الفضة حولها لوجود زيادة من نترات الفضة فيتكون صول موجب، وتترتب أيونات النترات السالبة فى المحلول حولها، ويمكن تمثيل الجسيمات الغروانية كما يلى: $[Ag\ I]\ Ag^{+} \mid NO_3^{-}$.

وعند إضافة كميات متكافئة من كل من يوديد البوتاسيوم ونترات الفضة يترسب يوديد الفضة، ولا نحصل على محلول غروانى لعدم وجود زيادة من أيونات أى منهما.

٢ - تفكك المجموعات الحمضية أو القاعدية على سطح الجسيمات:

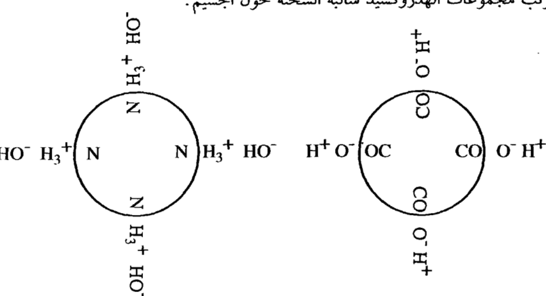
يوجد هذا النوع من الجسيمات الغروانية فى حالة بعض المواد التى تحتوى جزيئاتها على مجموعات كربوكسيل أو مجموعات أمين، كما فى حالة بعض الأصباغ والبروتينات.

وعند احتواء الجسيمات الغروانية على مجموعات كربوكسيل، فإن هذه المجموعات الموجودة على سطح هذه الجسيمات تتأين إلى بروتون موجب، وإلى أيون كربوكسيلات سالب $[-COO^{-}]$. وبذلك يصبح سطح الجسيم الغروانى سالبا، وتترتب حوله أيونات الهدروچين الموجبة فتتكون بذلك طبقة هلمهولتز الثنائية "Helmholtz Double Layer" ويكون فيها وسط الانتشار موجب الشحنة.

أما عند احتواء الجسيم الغروانى على مجموعات أمين على سطحه، فإن هذه المجموعات قد تستقبل أيون هدروچين من الماء، وتصبح موجبة الشحنة كما يلى:

$$-NH_2 + HOH \longrightarrow NH_3^{+} + OH^{-}$$

وفى هذه الحالة يصبح الجسيم موجب الشحنة ووسط الانتشار سالب الشحنة؛ لترتب مجموعات الهدروكسيد سالبة الشحنة حول الجسيم.



ونظرا لأن البروتينات تحتوى جزيئاتها على كل من مجموعتى الكربوكسيل والأمين، فإن نوع الصول المتكون يعتمد على تركيز أيون الهدروچين فى المحلول، فعندما يكون المحلول حمضيا (أى الرقم الهدروچينى للمحلول صغيرا) فإن تكون المجموعات NH_3^+ يزداد وتصبح جسيمات البروتين موجبة الشحنة. أما عندما يكون المحلول قلويا (أى عندما يكون الرقم الهدروچينى للمحلول كبيرا)، فإن تأين مجموعات الكربوكسيل يصبح هو الحالة المفضلة، وتصبح جسيمات البروتين سالبة الشحنة.

ومن الطبيعى أنه عند رقم هدروچينى معين للمحلول، وتعرف هذه الحالة باسم نقطة التعادل الكهربائى، تصبح جسيمات البروتين غير مشحونة.

ترسيب الغروانيات:

بما أن ثبات المحاليل الغروانية يعزى أساسا إلى وجود شحنة كهربائية على الجسيمات الغروانية، فإنه من الطبيعى أن تؤدى إزالة هذه الشحنة إلى ترسيب هذه الجسيمات نتيجة لتجمعها معا.

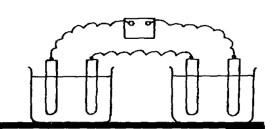
وقد لوحظ أن إضافة بعض الإلكتروليتات إلى المحاليل الغروانية يؤدى إلى ترسيبها، ووجد بالتجربة أن الأيون الذى يسبب تجمع الجسيمات الغروانية هو الأيون

الذى يحمل شحنة مضادة لشحنة هذه الجسيمات، كما لوحظ أن قدرة مثل هذا الأيون على الترسيب تزداد بزيادة تكافؤه، وهى قاعدة تعرف باسم قاعدة «شولتز وهاردى» "Schulze - Hardy Rule".

ويلاحظ أن إضافة زيادة من الإلكتروليت قد تؤدى أحيانا إلى عدم ترسيب الجسيمات الغروانية، ولكن هذه الزيادة قد تتسبب فى تغيير الشحنة التى تحملها هذه الجسيمات، وبذلك يبقى الصول كما هو مع تغير شحنة جسيماته فقط.

الباب الثالث عشر

الكيناتيكية الكيميائية



Chemical Kinetics

قد يتبادر إلى الذهن، أن كل تفاعل كيميائى يمكن حدوثه تلقائيا على الإطلاق، على حين أنه فى حقيقة الأمر، هناك تفاعلات يمكن حدوثها تلقائيا، وهناك تفاعلات أخرى لا يمكن حدوثها بمجرد خلط المواد الداخلة فى التفاعل.

ويقتضى الأمر فى مثل هذه الحالات الأخيرة إمداد التفاعل بنوع من الطاقة، وبحد أدنى منها لضمان حدوث التفاعل.

أما التساؤل الخاص بمدى إمكانية حدوث تفاعل ما من عدمه، فتأتى الإجابة عليه من خلال دراستنا لفرعى الكيمياء الحرارية، والديناميكا الحرارية، حيث إن هناك معاملات هامة مثل التغير فى الإنثالبى "Enthalpy" (ΔH)، والتغير فى طاقة چيبس الحرة (ΔG)، والتغير فى الإنتروبى "Entropy" (ΔS). وترتبط جميع هذه المعاملات معا بعلاقة رياضية هامة من خلال درجة الحرارة المطلقة التى يتوقع حدوث التفاعل عندها.

وتعد هذه المعاملات، وبخاصة التغير فى طاقة چيبس الحرة القياسية (ΔG°) (أى المقاسة عند درجة حرارة ٢٥°س وتحت ضغط واحد جو)، مؤشرا هاما لتحديد إمكانية حدوث تفاعل كيميائى من عدمه.

والقاعدة العامة فى إمكانية حدوث التفاعل الكيميائى تلقائيا هو أن التفاعل الكيميائى يفضل أن يسير فى اتجاه الجانب الذى يؤدى إلى نقصان قيمة طاقة چيبس الحرة ($\Delta G^\circ < O$)، وهو وضع طبيعى، حيث إن أغلب الأنظمة تميل إلى الاتجاه الذى يكون فيه نقص أو انخفاض فى الطاقة.

ويتبقى لنا سؤال آخر هام، وهو بفرض إمكانية حدوث التفاعل الكيميائى من وجهة نظر الديناميكا الحرارية، فما هو مدى سرعة هذا التفاعل؟

ويسمى فرع الكيمياء الذى يمكنه الإجابة على هذا التساؤل الخاص بسرعة التفاعل الكيميائى، باسم الكيمياء الكيناتيكية، وهو يختص بدراسة المعاملات أو العوامل التى تؤثر على سرعة التفاعلات الكيميائية، وأسباب هذا التأثير، وذلك من خلال بعض القياسات المعملية كدالة على الزمن، ومحاولة إيجاد علاقات رياضية توضح دور كل من هذه المعاملات المختلفة، وبذلك يوضح هذا الفرع ما نسميه بميكانيكية التفاعل، أى الخطوة أو الخطوات التى يتم عن طريقها هذا التفاعل.

العوامل التى تؤثر على سرعة التفاعل الكيميائى:

هناك عدة عوامل تؤثر تأثيرا مباشرا على سرعة التفاعلات الكيميائية، أهمها ما يلى:

١ ـ تركيز المواد الداخلة فى التفاعل والناتجة منه.

٢ ـ درجة الحرارة التى يحدث عندها التفاعل.

٣ ـ الضغط الذى يتم عنده التفاعل بالنسبة للتفاعلات الغازية، أو التى يكون مشتركا فيها أو ناتجا منها أحد الغازات.

٤ ـ الوسط الذى يحدث فيه التفاعل فى حالة التفاعلات التى تحدث فى المحاليل أو فى الأوساط السائلة.

ـ وجود عامل حفز أو عامل مثبط للتفاعل.

ولكى تتم دراسة تأثير أحد هذه العوامل، فإننا نتتبع سير التفاعل مع الزمن مع تثبيت بقية العوامل الأخرى بقدر المستطاع. وأهم العوامل التى ستتم دراستها فى هذا الباب هى: التركيز ـ الزمن ـ درجة الحرارة.

ويمكن تتبع التفاعل بقياس تركيز أحد المواد الداخلة فى التفاعل، أو بقياس تركيز أحد المواد الناتجة منه، وذلك عن طريق قياس أى وحدة تعبر عن التركيز مباشرة أو بطريقة غير مباشرة، مثل المعايرة فى حالة تفاعلات القواعد والأحماض أو تفاعلات الأكسدة والاختزال، أو بقياس معامل الانكسار، أو الامتصاص الطيفى، أو التوصيل الكهربائى، أو بتعيين الضغط فى حالة التفاعلات الغازية، أو بتعيين أى معامل آخر يدل على تركيز المواد أو المادة المراد تتبعها فى التفاعل الكيميائى.

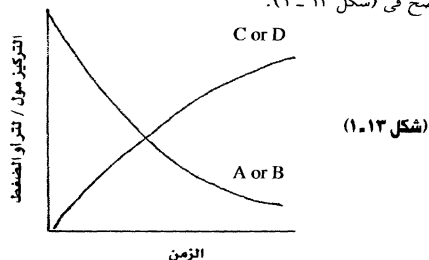
معدل سرعة التفاعل Rate of Reaetion:

يقصد بمعدل سرعة التفاعل الكيميائى، كمية التفاعل التى تتم فى زمن ما، أى أن معدل سرعة التفاعل توضح لنا كمية المواد الداخلة فيه أو الناتجة منه مع مرور الزمن.

ويمكن أن نوضح ذلك بالتفاعل الكيميائى العام.

$$a A + b B \longrightarrow c C + d D$$

وإذا بدأنا التفاعل بخلط تركيز محدد من المادة (A) مع تركيز محدد من المادة (B)، فإنه يمكن التعبير عن مدى التغير فى تركيز كل من (A)، (B)، (C)، (D) (تركيز كل من C، D يساوى صفرا عند بداية التفاعل) مع تغير الزمن منذ بداية التفاعل عند خلط (A) مع (B)، وذلك برسم علاقة بيانية بين كل من التركيز والزمن، كما هو موضح فى (شكل ١٣ ـ ١).



(شكل ١٣ـ١)

رسم بيانى يوضح العلاقة بين تركيز المواد الداخلة فى التفاعل أو الناتجة منه وبين الزمن (ثانية أو دقيقة أو ساعة)

وفى حالة التفاعلات الكيميائية البسيطة يعبر عن معدل سرعة التفاعل رياضيا على النحو التالى:

معدل سرعة نقصان المادة (A) الداخلة فى التفاعل: $-\frac{d[A]}{dt}$

معدل سرعة نقصان المادة (B) الداخلة فى التفاعل: $-\frac{d[B]}{dt}$

معدل سرعة تكوين المادة (C) الناتجة من التفاعل: $+\frac{d[C]}{dt}$

معدل سرعة تكوين المادة (D) الناتجة من التفاعل: $+\frac{d[D]}{dt}$

حيث يعبر القوس [ ] عن تركيز المادة، و(t) عن الزمن، كما توضح الإشارة السالبة عن النقص فى تركيز المادة، وتعبر الإشارة الوجبة عن الزيادة فى تكوين المادة.

ويمكن إيجاد علاقة بين معدلات سرعة التفاعل السابقة، وذلك على النحو التالى:

$$-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = +\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = +\frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt}$$

حيث a، b، c، d هى عدد المولات (الجرامات الجزيئية) للمواد A، B، C، D على الترتيب.

ويمكن التعبير عن معدل سرعة التفاعل بصورة مبسطة كما يلى:

$$\text{معدل السرعة} = \pm\frac{dCi}{dt}$$

حيث (Ci) تمثل تركيز أى مادة (i) من المواد الداخلة فى التفاعل أو الناتجة منه، وتستخدم الإشارة الموجبة عند التعبير عن معدل سرعة تكوين إحدى المواد الناتجة، وتستخدم الإشارة السالبة عند التعبير على معدل سرعة النقصان لإحدى المواد المتفاعلة.

وإذا عبرنا عن التركيز بمقدار (مول/ لتر)، وعن الزمن بالثانية (S)، فإن وحدات معدل السرعة تصبح كما يلى:

$$\text{Rate} = \frac{(\text{mole / L})}{\text{S}} = (\text{mole / L. s})$$

وفى التجارب الخاصة بدراسة الكيناتيكية الكيميائية يتم تعيين التركيز أو التركيزات المختلفة عند مدد زمنية محددة فى أثناء حدوث التفاعل دون أن يؤثر ذلك على سير التفاعل الكيميائى.

ويعتمد الأسلوب الأمثل لذلك على أخذ قياسات مستمرة لإحدى الخواص التى تتغير بتقدم سير التفاعل، مثل الضغط، أو تغير اللون، أو الحموضة، أو التوصيل الكهربائى، أو الحجم، أو اللزوجة وغيرها.

العلاقة بين معدل سرعة التفاعل والتركيز:

غالبا ما يعتمد معدل سرعة التفاعل على تركيزات المواد الداخلة فى التفاعل، حيث إنه فى أغلب الأحوال يكون معدل سرعة التفاعل أعلى ما يمكن عندما تكون تركيزات المواد الداخلة فى التفاعل كبيرة.

ولكل تفاعل كيميائى تعبير رياضى يسمى معادلة سرعة التفاعل "Rate Equation" أو قانون معدل السرعة "Rate Law"، وهى المعادلة أو العلاقة التى تربط بين تركيز المواد المتفاعلة وبين معدل سرعة التفاعل. وإذا أخذنا التفاعل الغازى التالى على سبيل المثال:

$$2\,N_2O_5\,(g) \longrightarrow 4\,NO_2\,(g) + O_2\,(g)$$

فإن النتائج المعملية وقياساتها تفيد بأن معدل سرعة التفاعل هى:

$$Rate = k\,[N_2O_5]$$

ويعنى هذا أن معدل سرعة تفاعل التحلل لأكسيد النتروچين N_2O_5، يتناسب تناسبا طرديا مع تركيز الغاز نفسه، حيث (k) ثابت التناسب، ويطلق عليه اسم ثابت معدل سرعة التفاعل.

ويتضح من ذلك أن كل من معادلة سرعة التفاعل، وثابت سرعة التفاعل يحددان عن طريق إجراء القياسات المعملية، كما أن ثابت سرعة التفاعل (k) يعتمد على كل من درجة الحرارة، وأسلوب التعبير عن معدل السرعة.

إذا أخذنا مثالا آخر مثل تفاعل كلوريد الهدروچين مع ثانى أكسيد النتروچين:

$$NO_2\,(g) + 2\,HCl\,(g) \longrightarrow NO\,(g) + H_2O\,(g) + Cl_2\,(g)$$

فإن القياسات المعملية من واقع التجربة أثبتت أن معادلة سرعة هذا التفاعل هى:

$$Rate = k\,[NO_2]\,[HCl]$$

أى أنه إذا تمت مضاعفة تركيز غاز NO_2، فإن معدل سرعة التفاعل سوف يتضاعف. كذلك تؤدى مضاعفة تركيز HCl إلى مضاعفة معدل سرعة التفاعل.

ومن الطبيعى أنه يتم تثبيت تركيز بقية المواد الداخلة فى التفاعل عند مضاعفة تركيز أى من NO_2 أو HCl. أما إذا تم مضاعفة تركيز كل من NO_2، HCl فى نفس الوقت، فإن معدل سرعة التفاعل سوف يتضاعف أربع مرات.

وإذا أخذنا مثالا آخر مثل تفاعل أكسيد النتريك مع الهدروچين:

$$2\,NO\,(g) + 2\,H_2\,(g) \longrightarrow N_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g)$$

فقد وجد من القياسات المعملية أن معدل سرعة التفاعل هى:

$$Rate = k\,[NO]^2\,[H_2]$$

أى أن معدل سرعة التفاعل يتناسب طرديا مع مربع تركيز أكسيد النتريك $[NO]^2$ وتركيز الهدروچين $[H_2]$.

وفى تفاعل آخر مثل تفاعل الهدروچين مع اليود.

$$H_2 (g) + I_2 (g) \longrightarrow 2 HI (g)$$

وجد أن معدل سرعة التفاعل هو:

$$Rate = k [H_2] [I_2]$$

بمعنى أن معدل سرعة التفاعل يتناسب طرديا مع تركيز كل من الهدروچين $[H_2]$، وتركيز اليود $[I_2]$ وكل منهما مرفوع إلى الأس واحد. ويقال فى هذه الحالة أن التفاعل له رتبة (Order) أحادية للهدروچين، ورتبة أحادية لليود، وتصبح رتبة التفاعل هى حاصل جمع كل منهما، أى أن رتبة هذا التفاعل هى ٢، أى حاصل جمع أسس التركيزات الموجودة فى معادلة سرعة التفاعل.

ويمكن بنفس الأسلوب حساب رتبة التفاعلات التى تم تحديد المعادلات الخاصة بمعدل سرعتها عن طريق قياسها عمليا، وذلك بجمع الأسس المرفوع إليها كل تركيز من التركيزات المشتركة فى المعادلة، ومثال ذلك تحول أكسيد النتريك إلى أكسيد نتروز وثانى أكسيد النتروچين.

$$3 NO (g) \longrightarrow N_2O (g) + NO_2 (g)$$

فقد وجد بالقياسات المعملية أن معادلة سرعة التفاعل هى:

$$Rate = k [NO]^2$$

أى أن معدل سرعة التفاعل يتناسب طرديا مع مربع تركيز أكسيد النتريك NO، أى ٢، وبذلك تصبح رتبة التفاعل وهى الأس المرفوع إليه تركيز أكسيد النتريك، هى ٢، وبالرغم من أن عدد المولات الداخلة فى التفاعل كما يبدو من المعادلة المتزنة، هو ٣ مولات إلا أن معدل سرعة التفاعل يعتمد على تركيز NO مرفوعا للأس ٢ فقط.

رتبة التفاعل:

يسمى عدد المولات الداخلة فى التفاعل الكيميائى باسم جزيئية التفاعل "Molecularity of Reaction"، وهى قيمة نظرية تعبر عن عدد المولات المشتركة فى التفاعل كما تحددها المعادلة المتزنة لهذا التفاعل، على حين تكون رتبة التفاعل "Order of Reaction" هى حاصل جمع الأسس للتركيزات الموجودة فى معادلة معدل سرعة



التفاعل، وهى التى يتم قياسها فى التجارب المعملية، ويتضح من ذلك أنه ليس من الضرورى أن تكون القيمة العددية للرتبة هى نفسها القيمة العددية للجزيئية.

وغالبا ما يتم تسمية التفاعلات فى الكيمياء الكيناتيكية، إما نسبة إلى رتبة التفاعل، وإما نسبة إلى جزيئيته، فتسمى التفاعلات حسب رتبتها كما يلى:

تفاعلات ذات رتبة أولى	First Order Reaction
تفاعلات ذات رتبة ثانية	Second Order Reaction
تفاعلات ذات رتبة ثالثة	Third Order Reaction

وقد تسمى التفاعلات تبعا لقيمة جزيئيتها على النحو التالى:

تفاعلات أحادية الجزيئية	Unimolecular Reaction
تفاعلات ثنائية الجزيئية	Bimolecular Reaction
تفاعلات ثلاثية الجزيئية	Termolecular Reaction

ويجوز أن تكون رتبة التفاعل عددا صحيحا، أو كسرا، ومثال ذلك تكسير جزىء الأسيتالدهيد إلى الميثان وأول أكسيد الكربون طبقا للمعادلة التالية:

$$CH_3 . CHO \longrightarrow CH_4 + CO$$

وقد وجد بالتجربة أن معدل سرعة هذا التفاعل هو:

$$Rate = k\,[CH_3 . CHO]^{3/2}$$

أى أن رتبة هذا التفاعل هى $\frac{٣}{٢}$ على حين أن جزيئية التفاعل مع النوع أحادية الجزيئية.

وقد وجد أن رتبة التفاعل لها علاقة بميكانيكية التفاعل، أى لها علاقة بالخطوات التى تسلكها المواد الداخلة فى التفاعل حتى يتم تكوين المواد الناتجة منه. ولا يتم التفاعل فى أغلب الحالات كما هو مبين فى المعادلات الكيميائية المتزنة، وربما يحدث التفاعل فى عدة خطوات بعضها سريع، وبعضها الآخر بطىء، ويلاحظ أن أبطأ خطوة من خطوات التفاعل هى التى تحدد سرعته، وبالتالى هى التى تحدد رتبته.

أسلوب دراسة الكيناتيكية:

تهدف الدراسة الكيناتيكية إلى ما يلى:

١ ـ إيجاد معادلة معدل سرعة التفاعل، وهـى كما أوضحنا سالفا علاقة رياضية بين معدل سـرعة التفاعل وتركـيز المواد الداخلة فى التفاعـل. ويتم الحصول على هذه العلاقة تجريبيا بالقياسات المعملية.

٢ ـ يتم تحديد رتبـة التفاعل بعـد الحصول على معـادلة سرعة التـفاعل، وذلك بجمع الأسس المـرفوعة إليـها تركيـزات المواد المتفـاعلة كمـا هو موضح فى المعادلة.

٣ ـ بعد تعيين كل من معادلة معدل سرعـة التفاعل ورتبته، يتم تعيين أو حساب ثابت سرعة التفاعل (k)، وهو كما سبق ذكره ثابت خاص بكل تفاعل عند ثبات درجة الحرارة والضغط والعوامل الأخـرى مثل عوامل الحفز أو العوامل المثبطة للتفاعل.

٤ ـ فى ضوء كل ما سبق يمكن وضع تصور عام لميكانيكية التفاعل بما لا يتعارض مع المبادئ الأساسية لعلم الكيمياء.

تعيين معدل سرعة التفاعل:

الطريقة التفاضلية:

هناك طرق مختلفة لتعيين معادلة معدل سرعة التفاعل، منها طرق مباشرة وأهمها حساب المماسـات لمنحنيات العلاقة بين تركيـز المادة الداخلة فى التفاعل وبين الزمن، ثم يؤخذ بعد ذلك مـتوسط معدل سرعة التـفاعل عند مماسات مختلفة، وتحـسب منها رتبة التـفـاعل. وتسـمى هذه الطريـقة فـى بعض الأحـيـان باسم «الطريقـة التـفـاضليـة» "Differential Method".

الطريقة التكاملية:

وهناك طرق أخرى غير مبـاشرة ويتم فيها مقدما تصـور رتبة التفاعل، أى تعطى قـيمـة تقـديرية، ثم يتم على ضـوئها وضع مـعـادلة توضح العـلاقة بين المعـدل وبين التركيـزات، وتكامل هذه المعادلة لحلها، وبعد الحـصول على المعادلة يتم تطبيـقها على النتائج المقاسة معمليا، فإذا اتفقت هذه النتائج المعملية مع ما جاء فى المعادلة، كان ذلك دليلا على صحـة رتبة التفاعل التى سبق افـتراضها مقدمـا، وتعرف هذه الطريقة باسم طريقـة الصواب والخطأ، ولكنهـا تسمى فى غـالب الأحيـان باسم «الطريقة التكامـلية» "Integration Method".

طريقة معدل سرعة التفاعل الابتدائية:

ومن الطرق السهلة والبسيطة التى يمكن استخدامها لتحديد معادلة سرعة التفاعل، وتحديد رتبته، وكذلك تعيين ثابت معدل سرعته، طريقة تعرف باسم «طريقة معدل سرعة التفاعل الابتدائية» "Initial Rate Method" .

وتتلخص هذه الطريقة فى تعيين معدل سرعة التفاعل الابتدائية عند تركيزات ابتدائية مختلفة للمواد الداخلة فى التفاعل، وتثبيت تركيزات كل المواد المتفاعلة ما عدا مادة واحدة منها، ثم يتم تغيير تركيز هذه المادة عدة مرات. ويعاد تكرار هذه العملية بتغيير تركيز مادة أخرى مع تثبيت بقية المواد المتفاعلة، وإيجاد معدل سرعة التفاعل عند كل تغيير فى تركيز هذه المادة.

وتدون نتائج مثل هذه التجربة فى جدول خاص، ومنها يمكن تعيين معادلة معدل سرعة التفاعل ورتبته مع تعيين قيمة ثابت معدل سرعته، وفيما يلى أحد الأمثلة التى توضح كيفية تطبيق هذه الطريقة.

مثال (١):

فى تفاعل أكسدة أكسيد النتريك إلى ثانى أكسيد النتروچين طبقا للمعادلة التالية:

$$2\,NO\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2\,NO_2\,(g)$$

رقم التجربة	التركيزات الابتدائية: الاكسجين [O] مول / لتر	التركيزات الابتدائية: أول أكسيد النتروجين [NO] مول / لتر	معدل سرعة التفاعل الابتدائى لتكوين NO_2 مول/ لتر - ثانية
١	١ × ١٠^-٣	١ × ١٠^-٣	٧ × ١٠^-٦
٢	١ × ١٠^-٣	٢ × ١٠^-٣	١٤ × ١٠^-٦
٣	١ × ١٠^-٣	٣ × ١٠^-٣	٢٧ × ١٠^-٦
٤	٢ × ١٠^-٣	٣ × ١٠^-٣	٨٤ × ١٠^-٦
٥	٣ × ١٠^-٣	٣ × ١٠^-٣	١٨٩ × ١٠^-٦

كانت نتائج قياسات التجربة الكيناتيكية كما هى مبينة فى الجدول السابق:

احسب كلا من:

أ ـ معادلة معدل سرعة التفاعل.

ب ـ رتبة التفاعل.

جـ ـ ثابت معدل سرعة التفاعل (k).

الحل: لنفرض أن معادلة معدل سرعة التفاعل هى:

$$NO_2 = k\,[NO]^x\,[O_2]^y$$

وهى تدل على سرعة ظهور ثانى أكسيد النتروچين، وهو دالة لتركيز كل من المواد الداخلة فى التفاعل، وكل منها مرفوع إلى الأس الذى يمثل رتبة هذه المادة. وقد أخذت (x) على أنها رتبة المادة (NO)، وأخذت (y) على أنها رتبة المادة (O_2) بحيث تكون رتبة هذا التفاعل الإجمالية هى حاصل جمع كل من رتبة تفاعل كل مادة داخلة فى التفاعل، أى أن رتبة هذا التفاعل ولنرمز لها بالرمز (n) هى حاصل جمع (y+x).

ويلاحظ فى الجدول السابق أنه قد أجريت خمس تجارب معملية لهذا التفاعل، ثبت فى ثلاث منها التركيز الابتدائى لمادة (NO) مع تغيير تركيز المادة الأخرى (O_2)، واحتفظ بتركيز (O_2) ثابتا فى ثلاث تجارب أخرى مع تغيير تركيز (NO).

وبتطبيق هذه النتائج على المعادلة المقترحة وهى:

$$Rate = k\,[NO]^x\,[O_2]^y$$

بأخذ القيم المذكورة فى التجربة رقم (١) والتجربة رقم (٢)، نحصل على:

$$7 \times 10^{-6} = k\,[1 \times 10^{-3}]^x\,[1 \times 10^{-3}]^y$$

$$14 \times 10^{-6} = k\,[1 \times 10^{-3}]^x\,[2 \times 10^{-3}]^y \quad ،$$

وبقسمة المعادلة الثانية على المعادلة الأولى نحصل على:

$$2^1 = 2^y$$

ومنها يتضح أن y = ١، أى أن رتبة التفاعل بالنسبة للأكسچين (O_2) هى ١ فقط.

وبتطبيق نفس المعادلة الخاصة بمعدل التفاعل على نتائج التجربتين رقم (٣)، (٥) فى الجدول السابق نجد أن:

$$27 \times 10^{-6} = k [1 \times 10^{-3}]^x [3 \times 10^{-3}]^y$$
$$189 \times 10^{-6} = k [3 \times 10^{-3}]^x [3 \times 10^{-3}]^y \quad ،$$

وبقسمة المعادلة الثانية على المعادلة الأولى نحصل على:

$$9 = 3^x \quad or \quad 3^2 = 3^x$$

وبناء على ذلك تصبح $x = 2$، أى أن رتبة التفاعل بالنسبة لأكسيد النتريك (NO) هى ٢ .

ويتضح من ذلك أن رتبة التفاعل الكلية (n) وهى حاصل جمع كل من (x)، (y) هى n = ٢ + ١ = ٣ .

وبذلك تصبح معادلة معدل سرعة التفاعل كما يلى:

$$Rate = k [NO]^2 [O_2]^1$$

وبتطبيق نتائج أية تجربة من التجارب السابقة على هذه المعادلة يمكن الحصول على قيمة الثابت (k)، فإذا أخذنا نتائج التجربة رقم (١) على سبيل المثال نحصل على:

$$7 \times 10^{-6} = [1 \times 10^{-3}]^2 [3 \times 10^{-3}] \quad k$$

$$\therefore \quad k = 7 \times 10^{-6} \ / \ 1 \times 10^{-9}$$
$$= 7 \times 10^3 L^2 \ / \ mol^2 - S$$

وتعتبر التجارب المبينة نتائجها فى الجدول السابق مثالا للطريقة التفاضلية.

ويمكن تطبيق طريقة معدل سرعة التفاعل التكاملية على تفاعلات ذات رتبة مختلفة، من صفر إلى اثنين، ولتوضيح ذلك نتصور أن التفاعل الكيميائى هو:

$$n A \longrightarrow Products$$

وعليه فإن المعادلة العامة التى يمكن تصورها كمعادلة سرعة هذا التفاعل هى:

معدل النقصان فى A = $\dfrac{- d [A]}{d t}$

حيث [A] هو تركيز المادة (A)، عند الزمن (t).

$$\therefore \quad - d [A] / d t = k [A]^n$$

حيث k هو ثابت معدل سرعة التفاعل، (n) هى رتبة هذا التفاعل. وبترتيب هذه المعادلة رياضيا تصبح:

$$d [A] / [A]^n = - k d t$$



تفاعلات برتبة الصفر:

إذا تصورنا قيما مختلفة لرتبة هذا التفاعل وتبدأ بالقيمة n = صفر، وهى التفاعلات التى تسمى برتبة الصفر "Zero - Order Reaction" تصبح المعادلة السابقة على النحو التالى:

$$d[A] / [A]^{Zero} = -k\, d t$$

$$\therefore \quad d[A] = -k\, d t$$

وبتكامل هذه المعادلة حيث التركيز الابتدائى هو $[A]_0$ عند بداية التجربة فى زمن t = صفر:

$$\int_{A_0}^{A} d[A] = -k \int_0^t dt$$

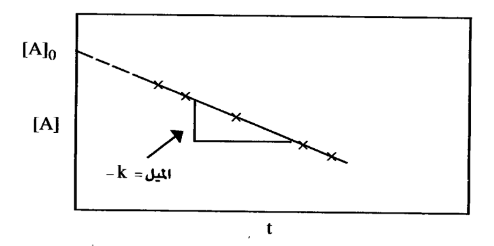
وبحل هذه المعادلة رياضيا نحصل على:

$$[A] - [A]_0 = -k t$$

أو

$$[A] = [A]_0 - kd\, t$$

وهى معادلة خطية، فإذا رسمنا العلاقة بين تركيز المادة (A) الداخلة فى التفاعل عند فترات زمنية متلاحقة (t)، نجد العلاقة علاقة خطية، وفيها ميل الخط يساوى (k -) وتقاطعه مع المحور الرأسى هو $[A]_0$. كما هو مبين فى المنحنى التالى:



ويلاحظ أنه لا يجوز بأى حال من الأحوال أن تأخذ قيمة الثابت (k) إشارة سالبة فهى لابد وأن تكون موجبة دائما، وكذلك $[A]_0$، فإذا حصلنا على علاقة خطية ميلها سالبا، دل ذلك على أن التفاعل من نوع التفاعلات ذات الرتبة صفر، وتكون وحدة القيمة (k) هى تركيز على أى زمن، أى (mole / L - s).

ومن أمثلة هذه التفاعلات ما يلى:

$$2\,N_2O\,(g) \xrightarrow{Au} 2\,N_2\,(g) + O_2\,(g)$$

$$2\,HI\,(g) \xrightarrow{Au} H_2\,(g) + I_2\,(g)$$

وهى تمثل تكسير أو انحلال كل من أكسيد النتروز ويوديد الهدروچين على سطح فلز الذهب كعامل مساعد.

التفاعلات أحادية الرتبة:

فى هذه التفاعلات تكون رتبة التفاعل الكلية n = ١ .

وعليه فإن التفاعل n A = Prducts.

تصبح $+ d\,[A]\,/[A]_0 = -\,k\,d\,t$.

وبأخذ تكامل الطرفين بين $[A]_0$ عند t = صفر، وبين [A] عند الزمن t نحصل على:

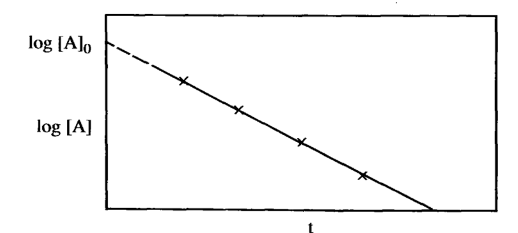
$$In\,[A]\,/\,[A]_0 = -\,k\,d\,t$$

أو

$$\log\,[A]\,/\,[A]_0 = -\,k\,t\,/\,2.303$$

$$\therefore \quad \log\,[A] = \log\,[A]_0 - k\,t\,/\,2.303$$

وإذا رسمنا العلاقة البيانية بين log [A]، وبين الزمن (t) نحصل على علاقة خطية كما فى المنحنى المرفق، ويكون ميل هذا الخط هو (- k / 2.303) وتقاطعه مع المحور الرأسى هو $\log\,[A]_0$.





وعند تطبيق المعادلة على النتائج المعملية، ثم حصلنا منها على خط بيانى مماثل للخط الموضح بالرسم البيانى الموضح عاليه، دل ذلك على أن هذا التفاعل من التفاعلات ذات الرتبة الأولى.

ومن أمثلة هذه التفاعلات تحلل غاز خامس أكسيد النتروچين.

$$2\,N_2O_5\,(g) \longrightarrow 4\,NO_2\,(g) + O_2\,(g)$$

مثال (٢):

فى التفاعل السابق لانحلال خامس أكسيد النتروچين، نتج خط مستقيم عند رسم العلاقة بين $\log [N_2O_5]$ وبين الزمن (t). وقد اشتق ميل هذا الخط من تفاعل أجرى عند ٣٥°س، وكان هذا الميل يساوى (- ٥,٨٦ × ١٠^-٥ / ثانية). احسب قيمة ثابت معدل سرعة التفاعل (k) لهذا التفاعل أحادى الرتبة.

الحل: طبقا لمعادلة معدل سرعة التفاعل للرتبة الأولى:

$$\log [A] = \log [A]_0 - k\,t / 2.303$$

∴ ميل هذا الخط البيانى هو:

$$- k / 2.303 = - 5.86 \times 10^{-5}\ s^{-1}$$

$$\therefore \quad k = 1.35 \times 10^{-4}\ s^{-1}$$

مثال (٣):

عند دراسة انحلال خامس أكسيد النتروچين عند ٣٥°س كان التركيز الابتدائى لهذا الغاز $[N_2O_5]_0$ مساويا ٠,٠٣٠٠ مول/ لتر، فإذا كان ثابت معادلة معدل سرعة التفاعل (k) = ١,٣٥ × ١٠^-٤ / ثانية. احسب كلا من:

أ ـ تركيز $N_2O_5\,(g)$ بعد ٣٠,٠ دقيقة.

ب ـ عدد الدقائق اللازمة لنقص تركيز $N_2O_5\,(g)$ حتى يصل إلى ٠,٠٢٠٠ مول / لتر.

الحل: نظرا لأن قيمة (k) معطاة بوحدة الثوانى، فيجب تحويل الزمن كله فى هذا المثال إلى ثوانى، أو تحويل قيمة (k) من ثوانى إلى دقائق ما دامت وحدة الزمن معطاة فى المثال بوحدة الدقائق.

ولتحويل قيمة (k) إلى دقائق:

$$k = \frac{1.35 \times 10^{-4}}{1\ S} \times \frac{60\ S}{1\ min} = 8.10 \times 10^{-3}\ min^{-1}$$

أ ـ $\log ([N_2O_5]_0 / [N_2O_5]) = k\,t / 2.303$

$$\log \frac{0.0300}{[N_2O_5]} = \frac{8.10 \times 10^{-3}}{2.303} (30.0)$$

$$= 0.1055$$

$$\frac{0.0300}{[N_2O_5]} = \text{anti log}\ 0.1055$$

$$= 1.275$$

$$\therefore\ [N_2O_5] = \frac{0.0300}{1.275} = 0.0235\ mol / L$$

ب ـ $$\log \frac{0.0300}{0.0200} = \frac{(8.10 \times 10^{-3})\,t}{2.303}$$

$$2.303 \log 1.50 = (8.10 \times 10^{-3})\,t$$

$$\therefore\quad t = \frac{2.303 \log 1.50}{8.10 \times 10^{-3}} = \frac{2.303 \times 0.176}{8.10 \times 10^{-3}} = 50.0\ min$$

فترة عمر النصف للتفاعل Half - Life ($t_{1/2}$):

تعرف فترة عمر النصف فى مجال الكيمياء الكيناتيكية على أنه الزمن اللازم لإنهاء نصف التركيز الابتدائى للمادة الداخلة فى التفاعل، أو بمعنى آخر الزمن اللازم لاختفاء نصف التركيز الابتدائى لهذه المادة. ومثال ذلك أننا إذا بدأنا بتركيز ابتدائى $[A]_0$، فإن تركيز المادة (A) عند فترة عمر النصف ($t_{1/2}$) يصبح مساويا $1/2\ [A]_0$، ويمكن التعويض بهذه القيمة فى معادلة التفاعلات التى تمت دراستها سابقا، وبخاصة تلك التفاعلات التى رتبتها تساوى الصفر، أو أحادية الرتبة.

وبتطبيق ذلك على تفاعل رتبته تساوى صفر نجد ما يلى:

$$[A] = [A]_0 - k\,t$$

وعندما تكون $t = t_{1/2}$، و $[A] = 1/2\,[A]_0$.

$$\therefore\quad 1/2[A]_0 = [A]_0 - k\,t_{1/2}$$

$$\therefore \; k\, t_{1/2} = 1/2 [A]_0$$

وتصبح
$$t_{1/2} = [A]_0 / 2k$$

وبتطبيق ذلك أيضا على معادلة التفاعلات أحادية الرتبة نجد أن:

$$\log ([A]_0 / [A]) = k\, t / 2.303$$

وعندما تكون $t = t_{1/2}$، و $1/2 [A]_0 = [A]$

$$\therefore \; \log ([A]_0 / 1/2 [A]_0) = k\, t_{1/2} / 2.303$$

أى أن
$$\log 2 = k\, t_{1/2} / 2.303$$

$$\therefore \; t_{1/2} = \frac{2.303 \log 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

مثال (٤):

إذا كانت فترة عمر النصف ($t_{1/2}$) لانحلال خامس أكسيد النتروچين (N_2O_5) عند درجة حرارة ٦٥°س هى ٢,٣٨ دقيقة. احسب ثابت معدل سرعة التفاعل (k) عند هذه الدرجة.

الحل: حيث إن انحلال N_2O_5 يتبع التفاعلات أحادية الرتبة، أى ($n = 1$)، فإنه باستخدام المعادلات السابقة

$$t_{1/2} = 0.693 / k$$

$$\therefore \; k = 0.693 / t_{1/2} = 0.693 / 2.38 \text{ min}$$
$$= 0.291 \text{ min}^{-1}$$

التفاعلات ثنائية الرتبة:

يقع تحت هذا النوع من التفاعلات صنفان: الأول منهما عندما تكون المواد الداخلة فى التفاعل من نوع واحد، أى مادة واحدة، والثانى منهما عندما تتكون المواد المتفاعلة من مادتين مختلفتين.

يمكن تمثيل الصنف الأول من هذه التفاعلات بالتفاعل التالى:

$$2\, NO_2\, (g) \longrightarrow 2\, NO\, (g) + O_2\, (g)$$

حيث تكون معادلة معدل سرعة التفاعل الخاصة به هى:

$$\text{Rate} = k\, [NO_2]^2$$

أما الصنف الثانى من هذه التفاعلات فيمثله التفاعل التالى:

$$NO(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

ومعادلة التفاعل الخاصة به هى:

$$Rate = k [NO] [O_3]$$

وسنكتفى بمعالجة الصنف الأول فقط رياضيا، ويمكن تمثيله على النحو التالى:

$$2A \longrightarrow Products$$

وتكون معادلة معدل سرعة التفاعل:

$$Rate = k [A]^2$$

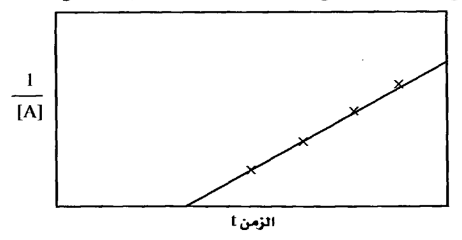
$$-d[A] / dt = k [A]^2$$

$$\therefore \quad d[A] / [A]^2 = k\,dt$$

وبأخذ تكامل كل من الطرفين بين التركيز الابتدائى $[A]_0$ عند الزمن صفر وبين التركيز (A) عند الزمن t نحصل على:

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k t$$

وعند رسم العلاقة البيانية بين $\frac{1}{[A]}$ والزمن t نحصل على خط مستقيم كما فى الشكل المرفق، ويكون ميل هذا الخط هو ثابت معدل سرعة التفاعل k.



ويمكن تطبيق قاعدة فترة عمر النصف $t_{1/2}$ على هذه المعادلة فنجد أن:

$$\frac{1}{1/2[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k t_{1/2}$$

أو
$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = k\, t_{1/2}$$

∴
$$t_{1/2} = \frac{1}{k\,[A]_0}$$

تأثير درجة الحرارة على ثابت معدل سرعة التفاعل:

تعرف المعادلة التى توضح تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل باسم معادلة «أرهينيوس» "Arrhenius Equation" وهى على النحو التالى:

$$k = Ae^{-Ea/RT}$$

حيث (k) ثابت معدل سرعة التفاعل، و(A) ثابت آخر يسمى فى كثير من الأحيان «معامل التردد» "Frequency Factor" و(Ea) تسمى طاقة التنشيط، وهى الطاقة اللازمة لرفع المواد الداخلة فى التفاعل من طاقتها العادية إلى حالة جديدة عند طاقة أعلى تسمى «الحالة النشيطة» "Activated State"، و(R) هو الثابت العام للغازات معبرا عنه بالقيمة ٨,٣١٤٣ چول / درجة ـ مول، و(T) هى درجة الحرارة المطلقة.

وغالبا ما يتم التعبير عن المعادلة المذكورة عاليه بالأسلوب الرياضى التالى:

$$\ln k = \ln A - Ea/RT$$

أو
$$\log k = \log A - Ea/2.3\,RT$$

ولتعيين قيمة (Ea) يمكن إجراء التجربة عند درجتين من درجات الحرارة على الأقل، والتعويض فى المعادلة مرتين، فإذا كانت قيمة الثابت (k) هى (k_1) عند (t_1)، و(k_2) عند (t_2)، وبالتعويض فى المعادلة نجد أن:

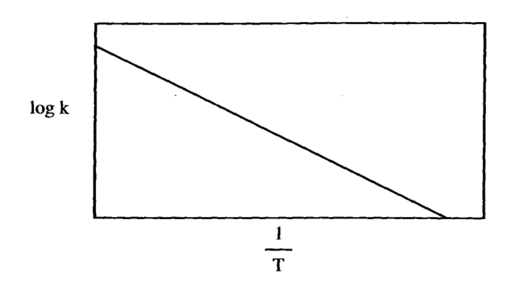
$$\text{Log}\,\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{2.303\,R} \times \frac{T_2 - T_1}{T_1\,T_2}$$

أو
$$Ea = 2.303\,\frac{T_1\,T_2}{T_2 - T_1}\,\log\frac{k_2}{k_1}$$

ويمكن إجراء التجربة عند أكثر من درجة حرارة، ثم ترسم منها العلاقة طبقا للمعادلة

$$\log k = \log A - Ea/2.303\,RT$$

وعند رسم العلاقة بين (log k) على المحور الرأسى، وبين ($\frac{1}{T}$) على المحور الأفقى نحصل على خط مستقيم كما فى الشكل التالى:

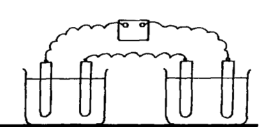


ويكون ميل هذا الخط مساويا $\frac{-Ea}{2.303\,R}$ ، ومنه يمكن حساب قيمة (Ea) إما بالجول وإما بالكيلو جول.

الباب الرابع عشر

الحفز

Catalysis



الحفز مصطلح يطلق على كل العمليات التى تؤدى فيها إضافة مادة ما إلى زيادة معدل التفاعل الكيميائى.

ويعرف عامل الحفز، أو الحافز بأنه المادة التى تساعد على زيادة سرعة التفاعل دون أن يحدث لها تغير كيميائى، ومثال ذلك تفكك كلورات البوتاسيوم بالحرارة، فسرعة هذا التفاعل تزيد كثيرا عند إضافة ثانى أكسيد المنجنيز إلى الكلورات، ويتبقى ثانى أكسيد المنجنيز كما هو فى نهاية التفاعل.

وعندما يؤدى عامل الحفز إلى إعاقة التفاعل الكيميائى يطلق عليه اسم «حافز سلبى» "Negative Catalyet". يتصف الحافز الإيجابى بعدة صفات أهمها:

١ - أن يبقى الحافز دون تغيير فى نهاية التفاعل الكيميائى.

٢ - تحدث كمية صغيرة من الحافز تغيرا كبيرا فى معدل التفاعل الكيميائى.

٣ - لا يحدث الحافز أى تغير فى حالة اتزان التفاعل الكيميائى، ولكنه يزيد من سرعة الوصول إلى حالة الاتزان.

٤ - تتناسب سرعة التفاعل إلى حد ما مع كمية الحافز المستخدم فى بعض الحالات.

٥ - كل حافز له فعل نوعى "Specific"، ويعنى هذا أن الحافز الذى يؤدى إلى حفز تفاعل ما، قد لا يكون له أى تأثير على تفاعل آخر.

وفيما يتعلق بكيفية عمل الحافز، فقد رأى العالم «أوستفالد» "Ostwald" أن الحافز لا يستطيع أن يبدأ التفاعل الكيميائى، على حين رأى العالمان

«آرمسترونج ولاورى» "Armstrong & Lowery" أن هناك بعض التفاعلات التى لا يمكن حدوثها إلا فى وجود عامل مساعد أو حافز.

وتنقسم تفاعلات الحفز إلى قسمين هما:

١ ـ الحفز المتجانس Homogeneous Catalysis

٢ ـ الحفز غير المتجانس Heterogeneous Catalysis

أولا ـ الحفز المتجانس:

تتم تفاعلات الحفز المتجانس إما فى الوسط الغازى، وإما فى الوسط السائل، وفيها يكون عامل الحفز من نفس نوع المواد المتفاعلة.

ومن أمثلة الحفز المتجانس فى الوسط الغازى تفاعل غاز الهدروچين وغاز الأكسچين لتكوين الماء، فقد وجد أن وجود آثار من بخار الماء يحفز هذا التفاعل، وأنهما لا يتفاعلان معا فى حالتهما الجافة حتى عند تسخينهما معا إلى درجة حرارة مرتفعة.

أما الحفز المتجانس فى الوسط السائل فتمثله عمليات التحلل المائى للأسترات العضوية فى وجود الأحماض أو القواعد، والتى تعرف باسم «الحفز الحمضى أو القلوى» "Acid - Base Catalysis".

وقد وجد أن تحلل الإستر إلى حمض وكحول يتناسب مع تركيز أيون الهدروچين (H^+) الناتج من الحمض المعدنى. وينطوى تحت هذا النوع من الحفز المتجانس فى الوسط السائل التحلل المائى لسكر القصب «السكروز» فى وجود الأحماض المعدنية المخففة.

ثانيا ـ الحفز غير المتجانس:

توصف عملية الحفز بأنها حفز غير متجانس، عندما تختلف طبيعة الحافز عن طبيعة المواد المتفاعلة.

ومن أمثلة الحفز غير المتجانس تفاعل الغازات فى وجود حافز صلب، مثل تفاعل غازى الهدروچين والأكسچين معا فوق سطح «أسود البلاتين» "Platinum Black"، وهو فلز البلاتين المجزأ تجزيئا دقيقا.

النظريات الخاصة بكيفية عمل الحافز:

هناك نظريتان أساسيتان تتعلق كل منهما بالطريقة التى يعمل بها الحافز لزيادة معدل التفاعل الكيميائى، وهما:

١ ـ نظرية المركبات الوسيطة.

٢ ـ نظرية الجو المكثف "Condensed Atmosphere".

أولا - نظرية المركبات الوسيطة:

تفترض هذه النظرية أن الحافز يدخل فى مجموعة من التفاعلات الكيميائية تنتهى بعودته إلى صورته الأصلية. ويمكن شرح هذه النظرية عن طريق عرض تفاعلين كيميائيين، أحدهما من مجموعة الحفز المتجانس، والآخر من مجموعة الحفز غير المتجانس.

ويمثل النوع الأول من هذه التفاعلات ذات الحفز المتجانس بالتفاعل الخاص بتحضير حمض الكبريتيك بطريقة الغرف الرصاصية، والذى يستخدم فيه غاز أكسيد النتريك للمساعدة على حفز تفاعل غاز ثانى أكسيد الكبريت مع غاز الأكسچين لتكوين ثالث أكسيد الكبريت.

ويفترض فى هذا التفاعل أن أكسيد النتريك يتحد أولا بغاز الأكسچين مكونا ثانى أكسيد النتروچين كمركب وسيط، الذى يتفاعل بعد ذلك مع ثانى أكسيد الكبريت مكونا ثالث أكسيد الكبريت، ويعود أكسيد النتريك إلى حالته الأصلية. ويمكن تمثيل التفاعل بالمعادلات التالية:

$$NO + 1/2\ O_2 \longrightarrow NO_2$$

$$NO_2 + SO_2 \longrightarrow SO_3 + NO$$

ويمكن تمثيل النوع الثانى من التفاعلات ذات الحفز غير المتجانس بالتفاعل الذى يستخدم فيه النحاس كحافز عند ٢٠٠°م للمساعدة على اتحاد غاز الهدروچين بغاز الأكسچين.

وقد تبين من دراسة معدل أكسدة النحاس إلى أكسيد النحاسوز، وكذلك من دراسة معدل اختزال هذا الأكسيد بغاز الهدروچين، أن أكسيد النحاسوز يتكون فعلا كمركب وسيط فى هذا التفاعل، ويمكن تمثيل ذلك بالمعادلات التالية:

$$2\,Cu + 1/2\,O_2 \longrightarrow Cu_2O$$

$$Cu_2O + H_2 \longrightarrow H_2O + Cu$$

ويتضح من هذين المثالين أنه رغما عن تكوين مركب وسيط من كل من أكسيد النتريك فى التفاعل الأول، ومن النحاس فى التفاعل الثانى، إلا أن الحافز فى الحالتين يعود ثانية إلى حالته الأصلية.

ثانيا - نظرية الجو المكثف:

تنطبق هذه النظرية عادة على تفاعلات الحفز غير المتجانس. ومثال ذلك استخدام «أسود البلاتين» فى حفز تفاعل غاز الهدروچين مع غاز الأكسچين. ويلاحظ أنه فى مثل هذه التفاعلات لا يؤثر الحافز إلا فى جزء الغاز الملامس لسطحه فقط، ولهذا فقد اقترح أن جزءا من الغاز يحدث له امتزاز "Adsorption" على سطح الحافز، وهو البلاتين.

وينتج عن ذلك أن الكتلة الفعالة "Active Mass" لكل من غاز الهدروچين وغاز الأكسچين، تزداد زيادة كبيرة وبذلك يصل التفاعل بينهما إلى حالة الاتزان بسرعة كبيرة.

ويضاف إلى ذلك أن عامل الحفز وهو البلاتين قد يساعد على تنشيط جزيئات الغاز المتفاعلة، وليس زيادة كتلتها الفعالة فقط.

المواد التى تساعد على تنشيط الحافز:

وجد أن كفاءة بعض عوامل الحفز تزيد كثيرا عند وجود كميات صغيرة من بعض المواد الأخرى التى لا يعرف لها نشاط خاص بها عند وجودها فى وسط التفاعل وحدها.

ويطلق على هذه المواد اسم المواد المنشطة "Activators or Promoters". ومثال ذلك أنه عند تكوين النشادر بطريقة «هابر» باتحاد غاز الهدروچين بغاز النتروچين، وجد أن إضافة مسحوق الحديد بكميات صغيرة إلى خليط التفاعل يعمل كعامل حفز ويزيد من معدل هذا التفاعل. وقد تبين أن إضافة قدر صغير من فلز المولبدنيوم أو التنجستن يتسبب فى زيادة كبيرة جدا فى حصيلة النشادر الناتجة.

كذلك وجد أن إضافة كمية صغيرة من السليكا أو الألومينا تساعد على زيادة معدل التفاعل. ويلاحظ أن مثل هذه المواد مثل فلز المولبدنيوم أو التنجستن، أو السليكا

أو الألومينا، ليس لها قدرة على حفز التـفاعل عند وجودها وحدها، ولكنها تؤدى فقط إلى تنشيط عامل الحفز وزيادة قدرته.

المواد التى تثبط عمل الحافز:

لوحظ أن هناك بعض المواد التى لها القـدرة على تثبيط نشاط الحـافز، وقد تؤدى إلى وقف نشاطه تماما، ويطلق على هذه المواد اسم «مسممات الحافز» أو «سموم الحافز» "Catalytic Poisons".

ومثـال ذلك ما يحدث عنـد تحضيـر حمض الكبريتـيك بطريقة التـماس، والتى يستعمل فيها فلز البلاتين أو التنجستن كعـامل حفز، فقد وجد أن وجود بعض مركبات الزرنيخ فى أحد الغازات الداخلة فى التفاعل يؤدى إلى إفساد عمل الحافز ووقف نشاطه تماما.

الحفز الذاتى Auto Catalysis:

يمكن تمثيل عـملية الحـفز الذاتى بتفـاعل التحلل المائى للإسـترات العضـوية مثل أسيتات الإثيل:

$$CH_3\,COO\,C_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5\,OH + CH_3\,COOH$$

وقد لوحظ أن التحلل المائـى للإستر يزداد معدله بزيادة تركـيز أيون الهدروچين، ونظرا لأن أحد نواتج عملية التحلل المائى هو أحد الأحماض، وهو حمض أسيتيك فى هذه الحالة، فإن تركـيز أيون الهدروچين يزداد كلما تقدم تفـاعل التحلل المائى، ويتضح من ذلك أن مثل هذا التفـاعل ينتج العامل الذى يساعد على زيادة معـدل التفاعل، أى يكون عامل الحفز الخاص به، ولهذا توصف هذه العملية بالحفز الذاتى.

الإنزيمات Enzymes:

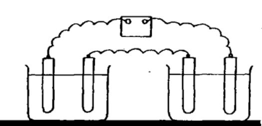
الإنزيمات عوامل حفز عضوية توجد فى أجسام الكائنات الحية، ويتم عن طريقها تحلل بعض المركبات العضوية فى عمليات الهدم، وتركـيب مواد أخرى يحتاجها الجسم فى عمليات البناء.

وفعل الإنزيمات شديد النوعية، فكل منها يختص بحفز تفاعل معين، ومثال ذلك التحلل المائى للنشـا، فهو يتم فى جسم الكائن الحى بإنزيم الدياسـتاز الذى يحوله أولا إلى سكر المالتـوز، ويقوم إنزيم آخر وهـو المالتاز بتحـويل سكر المالتوز إلـى الجلوكوز. وكل إنزيم يعمل حافزا عند درجة حرارة خاصة وتركيز خاص من أيون الهدروچين.



ملحق

أسئلة ومسائل



بعض الثوابت الهامة فى الكيمياء الفيزيائية

الاسم	الرمز	القيمة
Speed of Light سرعة الضوء	c	٢,٩٩٧ × ١٠^{٨} متر/ ثانية
Elementary Charge شحنة الإلكترون	e	١,٦٠٢ × ١٠$^{-٩}$ كولوم
Faraday Constant ثابت فارادای	f	٩,٦٤٨٥ × ١٠^{٤} كولوم/ مول
Boltzmann Constant ثابت بولتزمان	k	١,٣٨٠٦٦ × ١٠$^{-٢٣}$ جول/مطلقة
Gas Constant ثابت الغازات	R	٨,٣١٤ جول/مطلقة/مول
		٨,٢٠٥ × ١٠$^{-٢}$ ديم^{٣}جو/مطلقة/ مول
		٠,٠٨٢ لتر-جو/مطلقة/مول
		٨,٣١٤ × ١٠^{٧} إرج/مطلقة/مول
Planck Constant ثابت بلانك	h	٦,٦٢٦ × ١٠$^{-٣٤}$ جول/ثانية
Avogadro's Constant ثابت أفوجادرو	N_A	٦,٠٢٢ × ١٠^{٢٣} لكل مول

أسئلة ومسائل على باب الغازات

١ ـ إذا كانت لدينا عينة من غاز يشغل حجما مقدار ٧٩,٥ مل عند ٤٥ْس، احسب الحجم الذى يشغله هذا الغاز عند درجة الصفر إذا كان الضغط ثابتا.

٢ ـ إناء سعته ١٠ لتر تم ملؤه بغاز عند درجة الصفر وضغط ٢ جو، ما هى درجة الحرارة التى يصبح عندها ضغط هذا الغاز داخل الإناء مساويا ٢,٥ جو؟

٣ ـ إذا كان حجم عينة من غاز هو ٤٦٢ مل عند ٣٥ْس وضغط ١,١٥ جو. احسب حجم هذا الغاز تحت الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة STP.

٤ ـ احسب ضغط ٠,٢٥ مول من غاز النتروچين الذى يشغل حجما مقداره ١٠ لتر عند ١٠٠ْس.

٥ ـ احسب عدد مولات غاز أول أكسيد الكربون CO التى تشغل حجما مقداره ٥٠٠ مل عند ٥٠ْس وضغط ١,٥ جو.

٦ ـ احسب الحجم الذى تشغله عينة من ثانى أكسيد الكربون CO_2 مقدارها ١٠ جم عند ٢٧ْس وضغط ٢ جو.

٧ ـ ما هى كثافة غاز النشادر NH_3 (g) عند ١٠٠ْس وضغط ١,١٥ جو؟

٨ ـ عين كثافة غاز الفلور F_2 عند الظروف القياسية من الضغط درجة ودرجة الحرارة.

٩ ـ احسب الوزن الجزيئى لغاز ما كثافته ١,٣٤ جم/ لتر عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة STP.

١٠ ـ عند تسخين ٤ جم من أزيد الصوديوم الصلب تحللت كما يلى:

$$2\,NaN_3\,(s) \longrightarrow 2\,Na\,(s) + 3\,N_2\,(g)$$

احسب حجم غاز النتروچين الناتج عند ٢٥ْس وتحت ضغط ٠,٩٨ جو، علما بأن الوزن الذرى للصوديوم = ٢٣، وللنتروچين = ١٤ .

١١ ـ ما هـو حجم غاز أول أكسيـد الكربون CO باللتر المقـاس عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة، الذى يلزم لاختزال واحد كيلوجرام من أكسيد الحديد Fe_2O_3 طبقا للمعادلة:

$$Fe_2O_3\,(s) + 3\,CO\,(g) \longrightarrow 2\,Fe\,(s) + 3\,CO_2\,(g)$$

علما بأن الوزن الجزيئى لأكسيد الحديد Fe_2O_3 = ١٥٩,٦ جم / مول.

١٢ ـ احسب عدد جرامات الحـديد اللازمة لتكوين ١٠٠ لتر من غاز الهدروچين المقاسة تحت الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة عند تفاعلها مع الماء طبقا للمعادلة التالية:

$$3\,Fe\,(s) + 4\,H_2O\,(g) \longrightarrow Fe_3O_4\,(s) + 4\,H_2\,(g)$$

١٣ ـ إذا جمـعنا حجـما من غـاز الأكسـچين فوق الماء، مقـداره ٣٧٠ مل عند ٢٣ْس وضغط ٠,٩٩٢ جـو، فما هو حجم هذا الغـاز الجاف عند الظروف القياسـية من الضغط ودرجة الحـرارة، علما بأن الضغط البخـارى للماء عند ٢٣ْس هو ٠,٠٢٧٧ جو.

١٤ ـ إذا كان لدينا خليطا من ٤٠ جم أكسچين، و٤٠ جم هليوم، وكان الضغط الكلى لهـذا الخلـيط مـساويا ٠,٩ جـو، احـسب الضـغط الجـزئى لغـاز الأكسـچين، علما بأن الوزن الجـزيئى لكل من الأكـسچين والهليـوم يساوى ٣٢، ٤ على الترتيب.

١٥ ـ احسب الجـذر التربيـعى لمتوسط مـربع سرعـة غاز الهدروچـين عند درجة حرارة الصفر، وكذلك عند درجة ١٠٠س.

١٦ ـ احسب الوزن الجزيئى لغاز X تصل سرعة انتشاره إلى ٠,٨٧٦ من سرعة انتشار غاز النتروچين.

١٧ ـ أى من الأزواج التالية سوف يكون أكثر مثالية من الآخرين. اذكر الأسباب فى كل حالة:

أـ الهدروچين H_2 (وزنه الجزيئى ٢) أو يوديد الهدروچين HI (وزنه الجزيئى ١٢٨).

ب ـ غاز عند ١٠٠ْس أو نفس الغاز عند ١٠٠ درجة مطلقة.

جـ ـ غاز عند ضغط ١ جو أو نفس الغاز عند ١٠٠ جو.

د ـ غاز درجـة حرارته الحـرجة ١٠٠ درجـة مطلقـة أو غاز درجة حـرارته الحرجة ٣٠٠ درجة مطلقة؟

أسئلة ومسائل على باب الحالة السائلة

١ ـ اشرح كيف ولماذا تعكس كل من الخواص التالية صورة واضحة عن مدى قوة التجاذب بين جزيئات أى مادة من المواد:

أ ـ درجة الحرارة. ب ـ التوتر السطحى.

جـ ـ اللزوجة. د ـ الضغط البخارى.

هـ ـ حرارة التبخير. و ـ نقطة الغليان العادية.

٢ ـ وضح لماذا تتغير نقطة غليان السائل مع الضغط.

٣ ـ عرف نقطة الغليان العادية.

٤ ـ إذا كان الضغط البخارى لسائل النتروبنزين ٠,١٣٦ جو عند ٨٥°س على حين أن ضغطه البخارى ٠,٥١ جو عند ١١٥°س. احسب حرارة التبخير المولارية فى هذا المدى من درجات الحرارة لهذا السائل.

٥ ـ إذا كان الضغط البخارى للكحول المثيلى عند ٥٠°س هو ٠,٥٣ جو، وحرارة تبخيره المولارية عند نفس هذه الدرجة هى ٣٧,٦ كيلو چول / مول. احسب نقطة الغليان العادية لهذا السائل.

٦ ـ إذا كان الضغط البخارى لسائل السيكلوهكسان عند ٦١°س هو ٠,٥٢٧ جو، وحرارة تبخيره المولارية عند نفس هذه الدرجة هى ٣١,٨ كيلو چول / مول، احسب الضغط البخارى لهذا السائل عند ٥٠°س.

٧ ـ إذا كانت درجة الغليان العادية لسائل الكلوروبنزين هى ١٣٢°س، وحرارة تبخيره المولارية هى ٣٦,٥ كيلو چول / مول. احسب نقطة غليان هذا السائل عند ضغط ٠,١ جو.

أسئلة ومسائل على باب الحالة الجامدة

١ ـ اذكر أى من الأزواج التالية له درجة انصهار أعلى؟

أ ـ فلوريد الكلور Cl F أم فلوريد البروم BrF.

ب ـ كلوريد البروم Br Cl أم الكلور Cl_2.

جـ ـ بروميد السيزيوم Cs Br أم كلوريد البروم Br Cl.

د ـ السيزيوم Cs أم البروم Br_2.

هـ ـ الماس C أم الكلور Cl_2.

علل إجابتك فى كل حالة.

٢ ـ يتبلور الزينون (Xe) فى تركيب مكعب متمركز الوجه، وطول ضلع وحدة خليته ٦٢٠ بيكومتر. احسب كثافة الزينون المتبلور.

٣ ـ تتبلور الفضة فى تركيب مكعبى، وطول ضلعه ٤٠٨ بيكومتر، وكثافته هى ١٠,٦ جم/ سم٣. احسب عدد ذرات الفضة فى وحدة الخلية، ثم اذكر نوع التركيب المكعبى الذى تنتمى إليه الفضة المتبلورة.

٤ ـ يتبلور الألومنيوم فى تركيب مكعبى متمركز الوجه، وطول ضلع وحدة خليته هو ٤٠٥ بيكومتر. احسب الوزن الذرى للألومنيوم.

٥ ـ يتبلور الصوديوم فى تركيب مكعبى متمركز الجسم، وطول ضلع وحدة خليته هو ٤٣٠ نيكومتر. احسب أبعاد مكعب يحتوى على واحد مول من فلز الصوديوم (٢٣ جم).

أسئلة ومسائل على باب المحاليل

١ ـ أ ـ احسب عدد الجرامات من محلول حمض النتريك المركز اللازمة لتحضير ٢٥٠ مل من محلول ٢ مولارى من الحمض، علما بأن حمض النتريك المركز هو ٧٠ ٪.

ب ـ إذا كان كثافة حمض النتريك المركز المستخدم هى ١,٤٢ جم / مل، احسب الحجم المستعمل فى تحضير المحلول السابق.

٢ ـ احسب مولارية حمض الهدروكلوريك المركز إذا كان محلوله يحتوى على ٣٧ ٪ بالوزن HCl، وكثافته هى ١,١٨ جم / مل.

٣ ـ احسب مولارية محلول من ١٢,٥ جم من الجلوكوز ($C_6H_{12}O_{11}$) فى الماء، علما بأن الوزن الجزيئى للجلوكوز هو ١٨٠ .

٤ ـ احسب الكسر الجزئى لمذاب ومذيب فى محلول مائى واحد مولالى.

٥ ـ احسب مولالية محلول من ٠,٥ مولار سكروز ($C_{12}H_{22}O_{11}$) فى الماء، علما بأن كثافة هذا المحلول هى ١,٠٦٤ جم / مل، وأن الوزن الجزيئى للسكروز هو ٣٤٢,٣ .

٦ ـ إذا كان لدينا محلول مثاليا من الهبتان (C_7H_{16})، والأوكتان (C_8H_{18})، احسب الضغط البخارى لمحلول به ٣ مول هبتان، ٥ مول أوكتان عند ٤٠°س، علما بأن الضغط البخارى لكل من الهبتان والأوكتان هما ٠,١٢١ جو، ٠,٠٤١ جو على الترتيب عند ٤٠°س.

٧ ـ احسب الضغط البخارى لمحلول واحد مولالى من مادة غير متطايرة وغير متأينة فى الماء عند ٥٠°س، علما بأن الضغط البخارى للماء عند هذه الدرجة هو ٠,١٢٢ جو.

أسئلة ومسائل على باب الخواص المترابطة

١ ـ احسب درجة الغليان ودرجة التجمد لمحلول محضر بإذابة ٢,٤ جم من ثنائي الفنيل ($C_{12}H_{10}$)، في ٧٥ جم من البنزين، علماً بأن الوزن الجزيئي لثنائي الفنيل هو ١٥٤ .

٢ ـ إذا كان لدينا محلول محضر بإذابة ٣ جم من مادة مجهولة وغير متطايرة، في ٣٠ جم من رابع كلوريد الكربون، وكانت درجة غليان هذا المحلول أعلى من درجة غليان رابع كلوريد الكربون بمقدار ٣٩٢,٠°س. احسب الوزن الجزيئي لهذه المادة، علماً بأن رابع كلوريد الكربون له K_d = ٥,٠٢ درجة/ مولال.

٣ ـ احسب الضغط الأسموزى للدم عند درجة الحرارة العادية للجسم (٣٧°س) إذا كان تركيز الدم ٢٩٦,٠ مولارى، R = ٠,٨٢ لتر ـ جو ـ مول ـ درجة مطلقة.

٤ ـ محلول مائى يحتوى على ٣٠ جم بروتين فى اللتر، احسب الوزن الجزيئى التقريبى لهذا البروتين، إذا كان الضغط الأسموزى لهذا المحلول هو ٠,٠١٦٧ جو عند ٢٥°س.

أسئلة ومسائل على باب الكيمياء الحرارية

١ ـ عند استخدام مسعر حرارى لقياس كـمية حرارة احتراق سكر الجلوكوز طبقا للتفاعل التالى:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2\,(g) \longrightarrow 6\,CO_2\,(g) + 6\,H_2O\,(g)$$

وضعت كمية من الجلوكوز مقـدارها ٣ جم فى المسعر، وملئ المسعر بغاز الأكسچين تحت الضـغط، ثم وضع المسعر فى حمام مائى سـعته ١,٢ كيلو جرام من الماء. فإذا كـانت درجة الحرارة الابتدائيـة ١٩,٠ °س، وبدأ التفاعل وانتهى عند درجة حرارة ٢٥,٥ °س، احسب كمية الحرارة المنطلقة من احتراق واحد مـول من الجلوكوز، علما بأن الحـرارة النوعية لمادة المسـعر هى ٢,٢١ كيلو چول / درجة مئوية، وأن الوزن الجزيئى للجلوكوز هو ١٨٠ .

٢ ـ احسب كمية الحرارة المنـطلقة عند تفاعل ٣٦,٠ جم من الألومنيوم مع وفرة من أكسيد الحديد طبقا للتفاعل التالى:

$$2\,Al\,(s) + Fe_2O_3\,(s) \longrightarrow 2\,Fe\,(s) + Al_2O_3\,(s)$$

علما بأن ΔH = − ٨٤٨ كيلو چول.

والوزن الذرى للألومنيوم = ٢٧ .

٣ ـ إذا أعطيت التفاعلات الكيميائية الحرارية التالية:

$$4\,NH_3\,(g) + 3\,O_2\,(g) \longrightarrow 2\,N_2\,(g) + 6\,H_2O(l) \quad [\Delta H = -\,1531\ KJ]$$

$$N_2O\,(g) + H_2\,(g) \longrightarrow N_2\,(g) + H_2O(l) \quad [\Delta H = -\,367.4\ KJ]$$

$$H_2\,(g) + 1/2\,O_2\,(g) \longrightarrow H_2O(l) \quad [\Delta H = -\,285.9\ KJ]$$

احسب ΔH° للتفاعل التالى:

$$2\,NH_3\,(g) + 3\,N_2O\,(g) \longrightarrow 4\,N_2\,(g) + 3\,H_2O\,(l)$$

٤ ـ إذا أعطيت التفاعل التالى:

$$Fe_2O_3\,(s) + 3\,CO\,(g) \longrightarrow 2\,Fe\,(s) + 3\,CO_2\,(g)$$

وعلمت أن حرارة التكوين القيـاسية (ΔH_f°) لكل من CO_2، Fe_2O_3، CO، هى: − ٣٩٣,٥ كيلو چول / مـول، − ٨٢٢,٢ كيلو چول / مول، − ١١٠,٥ كيلو چول / مول على الترتيب، فما هى ΔH° لهذا التفاعل؟

٥ ـ فى التفاعل التالى:

$$B_2H_6\,(g) + 6\,H_2O\,(g) \longrightarrow 2\,H_3BO_3\,(s) + 6\,H_2\,(g)\ \Delta H^\circ = -\,493.4\ KJ$$

احسب ΔH_f° لغاز B_2H_6 إذا علمت أن ΔH_f° لكل من $H_3BO_3\,(g)$، $H_2O(l)$ هى -١٠٨٨,٧ كيلو چول / مول، و- ٢٨٥,٩ كيلو چول / مول على الترتيب.

٦ ـ باستخدام قيم طاقات الروابط التالية:

الرابطة	طاقة الرابطة
$N \equiv N$	٩٤١ كيلو چول/ مول
$H-H$	٤٣٥ كيلو چول/ مول
$N-N$	١٥٩ كيلو چول/ مول
$N-H$	٣٨٩ كيلو چول/ مول

احسب حرارة التكوين القياسية (ΔH_f°) لغاز $N_2H_4\,(g)$ طبقا للتفاعل التالى:

$$N \equiv N\,(g) + 2\,H-H\,(g) \longrightarrow H-\underset{\substack{|\\H}}{N}-\underset{\substack{|\\H}}{N}-H\,(g)$$

٧ ـ باستخدام قيم طاقات الروابط التالية لكل مول:

$C-H\ (414\ KJ)$; $C \equiv N\ (879\ KJ)$

$H-H\ (435\ KJ)$; $C-N\ (293\ KJ)$

$N-H\ (389\ KJ)$

احسب ΔH° للتفاعل التالى:

$$H-C \equiv N\,(g) + 2\,H-H\,(g) \longrightarrow H-\overset{\substack{H\\|}}{\underset{\substack{|\\H}}{C}}-\underset{\substack{|\\H}}{N}-H\,(g)$$



أسئلة ومسائل على باب الديناميكا الحرارية

١ ـ إذا كانت حـرارة احتراق الميثـان عند حجم ثابت عند ٢٥°س هى - ٨٨٥,٤ كيلو چول/ مول. احسب (ΔH) لهذا التفاعل.

$$CH_4 (g) + 2 O_2 (g) \longrightarrow CO_2 (g) + 2 H_2O (l)$$

٢ ـ احسب كلا من ($\Delta E°$)، ($\Delta H°$) للتفاعل التالى:

$$OF_2 (g) + H_2O (g) \longrightarrow O_2 (g) + 2 HF (g)$$

إذا علمت أن حرارة التكوين القياسية ($\Delta H_f°$) لكل من OF_2 (g)، H_2O (g)، HF (g)، هى: + ٢٣,٠ كيلو چول/ مول، و- ٢٤١,٨ كيلو چول/ مول، و- ٢٦٨,٦ كيلو چول/ مول على الترتيب.

٣ ـ إذا أعطيت التفاعل:

$$B_2H_6 (g) + 3 O_2 (g) \longrightarrow B_2O_3 (s) + 2 H_2O (l)$$

وكانت ($\Delta E°$) لهذا التفاعل تساوى - ٢١٤٣,٢ كيلوچول / مول:

أ ـ احسب ($\Delta H°$) لهذا التفاعل.

ب ـ احسب حرارة التكوين القـياسية ($\Delta H_f°$) لغاز B_2H_6 إذا كانت حرارة التكويـن القـيـاسـيـة ($\Delta H_f°$) لكل من B_2O_3 (s)، وH_2O (l) هى: -١٢٦٤,٠ كـيلو چول / مول، و- ٢٨٥,٩ كـيلو چول / مـول على الترتيب.

٤ ـ احسب ($\Delta G°$) للتفاعل التالى:

$$2 NO (g) + O_2 (g) \longrightarrow 2 NO_2 (g)$$

إذا كـانت ($\Delta H_f°$) لكل من NO_2، NO هى: ٥١,٨٤ كـيلو چول / مول، و٨٦,٦٩ كيلو چول/ مول.

٥ ـ أ ـ احسب التغير القياسى فى الأنتروبى ($\Delta S°$) لتكوين مول واحد من HgO من عناصره الأولية ($S°$ لكل من HgO، Hg، O_2، هى: ٧٢، ٧٧,٤، ٢٠٥ چول/ درجة مطلقة على الترتيب).

ب ـ إذا كـانت حرارة التكويـن القيـاسيـة ($\Delta H_f°$) لمركب HgO (s) هى - ٩٠,٧ كيلو چول/ مول، احسب التـغير فى طاقة التنشيط الحرة القـياسية للتكوين ($\Delta G_f°$) لهذا المركب.

٦ ـ إذا أعطيت التفاعل:

$$NH_4Cl\,(s) \longrightarrow NH_3\,(g) + HCl\,(g)$$

وكانت (ΔS°) لهذا التفاعل تساوى ٢٨٥ چول/ درجة مطلقة، (ΔH°) تساوى ١٧٧ كيلو چول عند ٢٥°س.

أ ـ هل هذا التفاعل تفاعل تلقائى عند ٢٥°س؟

ب ـ احسب (ΔG°) عند درجة حرارة ٥٠٠°س.

جـ ـ هل التفاعل تفاعل تلقائى عند ٥٠٠°س أم لا؟

٧ ـ إذا كانت قيمة (ΔH°) = ٣٧,٤ كيلو چول، (ΔS°) = ١١١ چول/ درجة مطلقة عند ٢٥°س وواحد جو، لتبخير الكحول المثيلى.

$$CH_3OH\,(l) \rightleftharpoons CH_3OH\,(g)$$

وإذا كانت (ΔG°) = ٥ عند حالة الاتزان عند درجة غليان هذا الكحول، احسب درجة غليانه.

أسئلة ومسائل باب الاتزان الكيميائى

١ ـ إذا كانت تركيزات المواد فى التفاعل الكيميائى التالى عند حالة الاتزان:

$$N_2O_4 (g) \rightleftharpoons 2 NO_2 (g)$$

هى كما يلى: $[N_2O_4]$ = ٤,٢٧ × ١٠$^{-٢}$ مول / لتر

$[NO_2]$ = ١,٤٢ × ١٠$^{-٢}$ مول / لتر.

احسب ثابت الاتزان K.

٢ ـ فى تفاعل التحلل التالى:

$$2 ON Cl (g) \rightleftharpoons 2 NO (g) + Cl_2 (g)$$

إذا بدأنا بواحد مول من ON Cl عند ٥٠٠ درجة مطلقة فى إناء سعته واحد لتر، وعند حالة الاتزان وجد أن ٩ ٪ من الغاز قد تحلل إلى المواد الناتجة، احسب ثابت اتزان هذا التفاعل عند ٥٠ درجة مطلقة.

٣ ـ فى التفاعل:

$$2 SO_2 (g) + O_2 (g) \rightleftharpoons 2 SO_3 (g)$$

إذا كانت K لهذا التفاعل = ٣٦,٩ لتر / مول عند ٨٢٧°س، اذكر ما هو الاتجاه الأكثر احتمالا الذى يسير فيه التفاعل، إذا خلطنا ٠,٠٥ مول SO_2 مع ٠,٠٣ مول O_2، و٠,١٢٥ مول SO_3 فى إناء سعته واحد لتر عند ٨٢٧°س.

٤ ـ إذا كان ثابت الاتزان k للتفاعل:

$$H_2 (g) + I_2 (g) \rightleftharpoons 2 HI (g)$$

يساوى ٥٤,٥ عند ٤٢٥°م. وإذا وضعت كمية من الغاز HI فى إناء سعته واحد لتر حتى وصل إلى حالة الاتزان، احسب تركيز كل من $H_2 (g)$، و$I_2(g)$، الموجودة فى حالة اتزان مع ٠,٥ مول / لتر من غاز HI.

٥ ـ إذا كان ثابت الاتزان K للتفاعل:

$$2 SO_3 (g) \rightleftharpoons 2 SO_2 (g) + O_2 (g)$$

يساوى ٠,٢٧١ مول / لتر عند ١١٠٠ درجة مطلقة، احسب Kp لهذا التفاعل عند هذه الدرجة.

٦ ـ احسب ثابت الاتزان K للتفاعل التالى:

$$N_2 (g) + 3 H_2 (g) \rightleftharpoons 2 NH_3 (g)$$

عند ٥٠٠ْس إذا كان ثابت الاتزان الضغطى Kp = ١,٥٠ × ١٠^-٥ جو^-٢ عند نفس درجة الحرارة.

٧ ـ إذا كان ثابت الاتزان الضغطى Kp عند ١٠٠٠ْس للتفاعل:

$$C (s) + CO_2 (g) \rightleftharpoons 2 CO (g)$$

هو ١٦٧,٥ جو. احسب الضغط الجزئى لغاز أول أكسيد الكربون CO الموجود فى حالة الاتزان إذا كان الضغط الجزئى لغاز ثانى أكسيد الكربون CO_2 هو ٠,١ جو.

٨ ـ إذا كان ثابت الاتزان الضغطى Kp عند ١٠٠٠ْم للتفاعل:

$$FeO (s) + CO (g) \rightleftharpoons Fe (s) + CO_2 (g)$$

هو ٠,٤٠٣، عند وضع كمية وفيرة من FeO (s)، مع غاز أول أكسيد الكربون تحت ضغط واحد جو فى إناء عند ١٠٠ْس. احسب ضغط كل من أول أكسيد الكربون وثانى أكسيد الكربون عند حالة الاتزان.

٩ ـ اكتب ثابت الاتزان K لكل من التفاعلات التالية:

$$2 H_2S (g) + CH_4 (g) \rightleftharpoons CS_2 (g) + 4 H_2 (g)$$

$$2 NO_2 (g) \rightleftharpoons N_2O_4 (g)$$

$$2 NO (g) \rightleftharpoons N_2 (g) + O_2 (g)$$

١٠ ـ إذا وضع مخلوط يتكون من واحد مول من غاز CO، وواحد مول من بخار الماء $H_2O (g)$ فى إناء سعته ١٠ لتر عند ٨٠٠ درجة مطلقة، ووجد عند بلوغ حالة الاتزان، ٠,٦٦٥ مول $CO_2 (g)$، و٠,٦٦٥ مول من $H_2 (g)$ نتيجة للتفاعل التالى:

$$CO (g) + H_2O (g) \rightleftharpoons CO_2 (g) + H_2 (g)$$

أ ـ احسب تركيز كل من الغازات الأربعة عند حالة الاتزان.

ب ـ احسب ثابت الاتزان K عند ٨٠٠ درجة مطلقة.

جـ ـ احسب ثابت الاتزان الضغطى Kp لهذا التفاعل عند نفس هذه الدرجة.

أسئلة ومسائل على باب الاتزان الأيونى

١ ـ محلول ١,٠ مولارى من حمض أسيتيك (CH_3COOH) يتأين بنسبة ١,٣٤ ٪ عند ٢٥ْس. احسب ثابت تأين هذا الحمض.

٢ ـ احسب تركيز جميع الأنواع "species" الموجودة فى محلول ١,٠ مولارى من حمض النتروز HNO_2 عند ٢٥ْس، علما بأن ثابت هذا الحمض هو ٤,٥ × ١٠^{-٤}.

٣ ـ احسب تركيز جميع الأنواع الموجودة فى محلول ١ مولارى من حمض أسيتيك عند ٢٥ْس، علما بأن ثابت تأين الحمض هو ١,٨ × ١٠^{-٥}.

٤ ـ احسب تركيز جميع الأنواع الموجودة فى محلول خليط من ١,٠ مول حمض هدروكلوريك HCl، مع ٥,٠ مول من أسيتات الصوديوم فى واحد لتر، علما بأن ثابت تأين حمض أسيتيك هو ١,٨ × ١٠^{-٥}.

٥ ـ احسب تركيز كل من $[H^+]$، $[OH^-]$ فى محلول ٠٢,٠ مولارى من حمض الهدروكلوريك.

٦ ـ احسب تركيز كل من $[H^+]$، $[OH^-]$ فى محلول ٠٠٥,٠ مولارى من هدروكسيد الصوديوم.

٧ ـ احسب الرقم الهدروچينى pH لمحلول ٠٥,٠ مولارى من أيون الهدروچين.

٨ ـ احسب الرقم الهدروچينى pH لمحلول يصل فيه تركيز أيون الهدروكسيد $[OH^-]$ إلى ٠٣,٠ مولارى.

٩ ـ احسب تركيز أيون الهدروچين $[H^+]$ لمحلول رقمه الهدروچينى ١٠,٦ .

١٠ ـ إذا كان الرقم الهدروچينى لمحلول ١,٠ مولارى من حمض ضعيف HX يساوى ٣ . احسب ثابت تأين هذا الحمض Ka.

١١ ـ احسب تركيز أيون الهدروچين $[H^+]$ لمحلول ١,٠ مولارى من حمض أسيتيك فى وجود ١٥,٠ مول من أسيتات الصوديوم CH_3COONa، علما بأن ثابت تأين حمض أسيتيك هو ١,٨ × ١٠^{-٥}.

١٢ ـ احسب تركيز أيون الهدروكسيد $[OH^-]$ فى محلول محضر بإذابة ٠٢,٠ مول من كلوريد الأمونيوم NH_4Cl فى ١٠٠ مل من ١٥,٠ مولارى من

هدروكسيد الأمونيوم، علما بأن ثابت تأين القاعدة الضعيفة NH_4OH هو $1,8 \times 10^{-5}$.

١٣ ـ احسب تركيز كل من ملح السيانات وحمض السيانيك الذى يلزم لتحضير محلول منظم منهما رقمه الهدروچينى ٣,٥ . (ثابت تأين حمض السيانيك = $1,2 \times 10^{-4}$).

١٤ ـ عين الرقم الهدروچينى pH لمحلول محضر بخلط ١٠٠ مل من محلول ٠,١٥ مولارى من حمض الهدروكلوريك، و ٢٠٠ مل من ٠,٢ مولارى من الأنيلين $C_6H_5NH_2$ باعتبار أن الحجم النهائى للمحلول هو حاصل جمعهما معا ويساوى ٣٠٠ مل. (ثابت التميؤ K_H للأنيلين = $4,6 \times 10^{-10}$).

١٥ ـ احسب تركيز كل من $[H^+]$، $[H_2PO_4^-]$، $[HPO_4^{2-}]$، $[PO_4^{3-}]$، $[H_3PO_4]$ فى محلول ٠,١ من حمض الفوسفوريك H_3PO_4.

١٦ ـ ما هو تركيز كل من $[H^+]$، $[HS^-]$، $[S^{2-}]$، $[H_2S]$ فى محلول ٠,١ مولارى من كبريتيد الهدروچين H_2S، علما بأن ثابتى تأين الحمض H_2S، هما $Ka_1 = 1,1 \times 10^{-7}$، $Ka_2 = 1,0 \times 10^{-14}$.

١٧ ـ احسب تركيز أيون الكبريتيد $[S^{2-}]$ فى محلول مخفف من حمض الهدروكلوريك المشبع بغاز كبريتيد الهدروچين H_2S فى محلول منظم رقمه الهدروچينى = ٣ .

١٨ ـ عين الرقم الهدروچينى pH لمحلول ٠,١ مولارى من أسيتات الصوديوم CH_3COONa، علما بأن ثابت تأين حمض أسيتيك = $1,8 \times 10^{-5}$.

١٩ ـ احسب الرقم الهدروچينى pH لمحلول ٠,٣ مولارى من كلوريد الأمونيوم، علما بأن ثابت تأين هدروكسيد الأمونيوم $NH_4OH = 1,8 \times 10^{-5}$.

٢٠ ـ احسب الرقم الهدروچينى pH لمحلول ٠,١ من كبريتيد الصوديوم Na_2S، علما بأن ثابتى تأين حمض H_2S هما $Ka_1 = 1,1 \times 10^{-7}$، $Ka_2 = 1,0 \times 10^{-14}$.

أسئلة ومسائل على باب الكيمياء الكهربائية

١ ـ احسب كمية النحاس التى تترسب على الكاثود، إذا أمر تيار شدته ٠,٧٥ أمبير فى محلول مائى من كبريتات النحاس لمدة عشر دقائق.

٢ ـ أ ـ احسب حجم كمية غاز الأكسچين المتصاعد عند الأنود فى التجربة السابقة، عند ظروف قياسية من الضغط ودرجة الحرارة STP.

ب ـ إذا استخدم ١٠٠ مل من محلول واحد مولارى من كبريتات النحاس فى التجربة السابقة، احسب تركيز أيون الهدروچين $[H^+]$ عند نهاية تجربة التحليل الكهربائى، مع الأخذ فى الاعتبار أن التفاعل عند الأنود هو:

$$2\,H_2O \longrightarrow 4\,H^+\,(aq) + O_2\,(g) + 4\,e^-$$

٣ ـ أ ـ ما هى كمية النحاس المترسبة على الكاثود عند التحليل الكهربائى لمحلول كبريتات النحاس فى نفس الزمن الذى رسب فيه واحد جرام من الفضة فى خلية متصلة على التوالى مع خلية كبريتات النحاس؟

ب ـ إذا أمر تيار شدته واحد أمبير عند التحليل الكهربائى لمحلول كبريتات النحاس، فما هو الزمن اللازم بالدقائق لترسيب كمية النحاس فى المسألة رقم (١).

٤ ـ إذا أعطيت جهد الإلكترود (E°) لكل من (Cl_2 / Cl^-)، (I_2 / I^-)، (Ag / Ag^+)، (H_2 / H^+) باعتبارها ١,٣٦ ڤولت، ٠,٥٣٦ ڤولت، -٠,٧٩٩ ڤولت، صفر ڤولت على الترتيب، حدد ما إذا كانت التفاعلات التالية سوف تحدث تلقائيا إذا كانت تركيزات جميع المواد هى الوحدة:

(أ) $$Cl_2\,(g) + 2\,I^-\,(aq) \longrightarrow 2\,Cl^-\,(aq) + I_2\,(s)$$

(ب) $$2\,Ag\,(s) + 2\,H^+\,(aq) \longrightarrow 2\,Ag^+\,(aq) + H_2\,(g)$$

٥ ـ احسب قيمة (ΔG°) للتفاعل:

$$2\,Ag\,(s) + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\,Ag\,Cl\,(s)$$

إذا أعطيت جهد الإلكترودات التالية:

$Ag / Ag\,Cl$ = - ٠,٢٢٢ ڤولت، Cl_2 / Cl^- = ١,٣٥٩ ڤولت.

٦ ـ احسب (ΔS°) للتفاعل:

$$2\,Ag\,(s) + Cl_2\,(g) \longrightarrow 2\,Ag\,Cl\,(s) \qquad \Delta H^\circ = -\,254.0\ KJ$$

استخدم قوانين الديناميكا الحرارية مع ما يتم حسابه من الكيمياء الكهربائية.

٧ ـ استخدم نتائج الكيمياء الكهربائية لحساب ثابت اتزان التفاعل التالى عند ٢٥°س.

$$Fe^{2+} (aq) + Ag^{+} (aq) \rightleftharpoons Fe^{3+} (aq) + Ag (s)$$

إذ أعطيت جهد الإلكترودات التالية:

Fe^{2+}/Fe^{3+} = - ٠,٧٧١ ڤولت، Ag^{+}/Ag = ٠,٧٩٩ ڤولت.

٨ ـ إذا علمت أن جهد الإلكترود القياسى $E^\circ (Ni / Ni^{2+})$ = ٠,٢٥ ڤولت.

وجهد الإلكترود القياسى $E^\circ (Cl_2 / Cl^-)$ = ١,٣٦ ڤولت.

وأعطيت الخلية التالية:

$$Ni \mid Ni^{2+} (0.01\ M) \parallel Cl^- (0.2\ M) \mid Cl_2 (1\ atm.), Pt$$

أ ـ اكتب تفاعل نصف الخلية عند كل قطب.

ب ـ اكتب إشارة كل قطب.

جـ ـ احسب $E^\circ cell$ للخلية.

د ـ احسب $E^\circ cell$ للخلية.

هـ ـ احسب (ΔG) للتفاعل.

و ـ اذكر ما إذا كان التفاعل تلقائيا أم لا.

٩ ـ احسب $E^\circ cell$ للخلية:

$$Sn \mid Sn^{2+} (0.01\ M) \parallel Pb^{2+} (0.001\ M) \mid Pb$$

إذا علمت أن جهد الإلكترود القياسى $E^\circ (Sn / Sn^{2+})$ = ٠,١٣٦ ڤولت،

$E^\circ (Pb / Pb^{2+})$ = ٠,١٢٦ ڤولت.

ثم اكتب تفاعل الخلية مع حساب قيمة (ΔG) لهذا التفاعل.

١٠ ـ إذا كان لدينا التفاعل الكيميائى التالى:

$$Mg (s) + 2 H^{+} (aq) \longrightarrow Mg^{2+} (aq) + H_2 (g)$$

وكان $E^\circ cell$ = ٢,٣٦٣ ڤولت.

احسب تركيز أيون الهدروچين $[H^+]aq$ فى الخلية إذا كان تركيز أيون المغنسيوم $[Mg^{2+}]$ فيها يساوى ١ مولار، وضغط غاز الهدروچين واحد جو، وجهد الخلية $E^\circ cell$ يساوى ٢,٠٩٩ ڤولت.

أسئلة ومسائل على باب الكيناتيكية الكيميائية

١ ـ إذا أعطيت التجارب الثلاث التالية الخاصة بالتفاعل

$$A + B \longrightarrow C$$

رقم التجربة	تركيز [A] مول/ لتر	تركيز [B] مول/ لتر	معدل سرعة تكوين C مول/ لتر - ثانية
١	٠,٣٠	٠,١٥	٧,٠ × ١٠$^{-٤}$
٢	٠,٦٠	٠,٣٠	٢,٨ × ١٠$^{-٣}$
٣	٠,٣٠	٠٣٠	١,١٤ × ١٠$^{-٣}$

أ ـ استنبط من هذه النتائج معادلة سرعة هذا التفاعل.

ب ـ احسب ثابت سرعة التفاعل (k).

جـ ـ احسب رتبة هذا التفاعل (n).

د ـ احسب عمر النصف لهذا التفاعل ($t_{1/2}$).

٢ ـ فى التفاعل أحادى الرتبة التالى:

$$C_2H_5\,Cl\,(g) \longrightarrow C_2H_4\,(g) + HCl\,(g)$$

كان ثابت سرعة هذا التفاعل k = ١,٦٠ × ١٠$^{-٦}$ ثانية$^{-١}$ عند ٦٥٠ درجة مطلقة. فإذا أجريت تجربة وكان التركيز الابتدائى للغاز $C_2H_5\,Cl$ هو ١٦٥, ٠ مول/ لتر:

أ ـ احسب تركيز $C_2H_5\,Cl$ بعد ١٢٥ ساعة.

ب ـ احسب ($t_{1/2}$) لهذا التفاعل.

جـ ـ احسب الزمن اللازم بالساعات ليصبح تركيز $C_2H_5\,Cl$ مساويا ١, ٠ مول / لتر.

٣ ـ فى التفاعل التالى:

$$2A + B \longrightarrow C$$

وجد أن معدل سرعته = $k [A]^2$.

ووجد أن ثابت سرعة التفاعل k = ٤,٨ × ١٠$^{-٩}$ مول / لتر ـ ثانية عند ٣٠٠ درجة مطلقة، ويساوى ٣,٧ × ١٠$^{-٣}$ مول / لتر ـ ثانية عند ٤٥٠ درجة مطلقة.

أ ـ ما هى طاقة التنشيط E_a لهذا التفاعل؟

ب ـ ما هى رتبة هذا التفاعل؟

جـ ـ احسب قيمة ($t_{1/2}$) إذا كان تركيز $[A]_0$ = ٠,١ مول / لتر.

٤ ـ إذا كان تفاعل التحلل لخامس أكسيد النتروچين N_2O_5 يتبع الرتبة الأولى كيناتيكيا:

أ ـ اكتب معادلة سرعة التفاعل.

ب ـ إذا كانت قيمة ($t_{1/2}$) عند ٤٥°م تساوى ٢١,٨ دقيقة، احسب ثابت سرعة التفاعل k بالثانية$^{-١}$.



العناصر الكيميائية

Element	العدد الذرى	الوزن الذرى	الرمز	العنصر
Hydrogen	١	١,٠٠٧٩٧	H يد	الهدروچين
Helium	٢	٤,٠٠٢٦	He هى	الهليوم
Lithium	٣	٦,٩٤١	Li لث	ليثيوم
Berylium	٤	٩,٠١٢٢	Be بى	بريليوم
Boron	٥	١٠,٨١١	B ب	بورون
Carbon	٦	١٢,٠١١١٥	C ك	كربون
Nitrogen	٧	١٤,٠٠٦٧	N ن	نتروچين
Oxygen	٨	١٥,٩٩٩٤	O أ	أكسچين
Fluorine	٩	١٨,٩٩٨٤	F فل	فلور
Neon	١٠	٢٠,١٧٩	Ne نن	نيون
Sodium	١١	٢٢,٩٨٩٨	Na ص	صوديوم
Magnesium	١٢	٢٤,٣٠٥	Mg ما	مغنسيوم
Aluminium	١٣	٢٦,٩٨	Al لو	الومنيوم
Silicon	١٤	٢٨,٠٨٦	Si س	سليكون
Phosphorus	١٥	٣٠,٩٧٣٨	P فو	فوسفور
Sulphur	١٦	٣٢,٠٦٤	S كب	كبريت
Chlorine	١٧	٣٥,٤٥٣	Cl كل	كلور
Argon	١٨	٣٩,٩٥	Ar جو	أرجون
Potassium	١٩	٣٩,١٠٢	K بو	بوتاسيوم
Calcium	٢٠	٤٠,٠٨	Ca كا	كالسيوم
Scandium	٢١	٤٤,٩٥	Sc سك	سكانديوم
Titanium	٢٢	٤٧,٩٠	Ti تت	تيتانيوم
Vanadium	٢٣	٥٠,٩٤٢	V فا	فناديوم
Chromium	٢٤	٥٠,٩٩٦	Cr كر	كروم
Manganese	٢٥	٥٤,٩٣٨	Mn من	منجنيز
Iron	٢٦	٥٥,٨٤٧	Fe ح	حديد
Cobalt	٢٧	٥٨,٩٣٣٢	Co كو	كوبلت

تابع العناصر الكيميائية

العنصر	الرمز		الوزن الذرى	العدد الذرى	Element
نيكل	نى	Ni	٥٨,٧١	٢٨	Nickel
نحاس	نح	Cu	٦٣,٥٤	٢٩	Copper
خارصين (زنك)	خ	Zn	٦٥,٣٧	٣٠	Zinc
جاليوم	جا	Ga	٦٩,٧٢	٣١	Gallium
جرمانيوم	جر	Ge	٧٢,٥٩	٣٢	Germanium
زرنيخ	ز	As	٧٤,٩٢١٦	٣٣	Arsenic
سلينيوم	سل	Se	٧٨,٩٦	٣٤	Selenium
بروم	بر	Br	٧٩,٩٠٩	٣٥	Bromine
كريبتون	كن	Kr	٨٣,٨٠	٣٦	Krypton
روبيديوم	بيد	Rb	٨٥,٤٧	٣٧	Rubidium
سترونشيوم	سر	Sr	٨٧,٦٢	٣٨	Strontium
إيتريوم	تر	Y	٨٨,٩٠٥	٣٩	Yttrium
زركونيوم	كز	Zr	٩١,٢٢	٤٠	Zirconium
نيوبيوم	نيب	Nb	٩٢,٩٠٦	٤١	Niobium
موليبدنوم	مو	Mo	٩٥,٩٤	٤٢	Molybdenum
تكنشيوم	تك	Tc	٩٨,٩٠٦	٤٣	Technetium
روثينيوم	ثين	Ru	١٠١,٠٧	٤٤	Ruthenium
روديوم	هر	Rh	١٠٢,٩٠٥	٤٥	Rhodium
بالديوم	بلد	Pd	١٠٦,٤٠	٤٦	Palladium
فضة	ف	Ag	١٠٧,٨٦٧	٤٧	Silver
كادميوم	كد	Cd	١١٢,٤٠	٤٨	Cadmium
إنديوم	ند	In	١١٤,٨٢	٤٩	Indium
قصدير	ق	Sn	١١٨,٦٩	٥٠	Tin
أنتيمون	نت	Sb	١٢١,٧٥	٥١	Antimony
تلوريوم	تلر	Te	١٢٧,٦٠	٥٢	Tellurium
يود	ى	I	١٢٦,٩٠٤٤	٥٣	Iodine
زينون	نز	Xe	١٣١,٣٠	٥٤	Xenon

تابع العناصر الكيميائية

العنصر	الرمز	الوزن الذرى	العدد الذرى	Element
سيزيوم	سز Cs	١٣٢,٩٠٥	٥٥	Cesium
باريوم	با Ba	١٣٧,٣٤	٥٦	Barium
لانثانوم	لا La	١٣٨,٩١	٥٧	Lanthanum
سيريوم	سى Ce	١٤٠,١٢	٥٨	Cerium
براسودميدم	بس Pr	١٤٠,٩٠٧	٥٩	Praseodymium
نيوديميدم	نيو Nd	١٤٤,٢٤	٦٠	Neodymium
برومثيوم	بم Pm	١٤٥,٠	٦١	Promethium
سماريوم	سم Sm	١٥٠,٣٥	٦٢	Samarium
يوروبيوم	يب Eu	١٥١,٩٦	٦٣	Europium
جادولنيوم	جد Gd	١٥٧,٢٥	٦٤	Gadolinium
تربيوم	تب Tb	١٥٨,٩٢٤	٦٥	Terbium
ديسبروزيوم	سب Dy	١٦٢,٥٠٠	٦٦	Dysprosium
هولميوم	هو Ho	١٦٤,٩٣	٦٧	Holmium
إربيوم	ير Er	١٦٧,٣٦	٦٨	Erbium
ثوليوم	ثم Tm	١٦٨,٩٣٤	٦٩	Thulium
إيتربيوم	يتر Yb	١٧٣,٠٤	٧٠	Ytterbium
لوتسيوم	لس Lu	١٧٤,٩٧	٧١	Lutecium
هفنيوم	هف Hf	١٧٨,٤٩	٧٢	Hafnium
تنتالوم	تا Ta	١٨٠,٩٤٨	٧٣	Tantalum
تنجستن	و W	١٨٣,٨٥	٧٤	Tungsten
رينيوم	نيم Re	١٨٦,٢	٧٥	Rhenium
إوزميوم	مز Os	١٩٠,٢	٧٦	Osmium
إريديوم	مد Ir	١٩٢,٢	٧٧	Iridium
بلاتين	بل Pt	١٩٥,٠٩	٧٨	Platinum
ذهب	ذ Au	١٩٦,٩٦٧	٧٩	Gold
زئبق	بق Hg	٢٠٠,٥٩	٨٠	Mercury
ثاليوم	ثل Tl	٢٠٤,٣٧	٨١	Thallium

تابع العناصر الكيميائية

Element	العدد الذرى	الوزن الذرى	الرمز		العنصر
Lead	٨٢	٢٠٧,١٩	Pb	ر	رصاص
Bismuth	٨٣	٢٠٨,٩٨٠	Bi	بز	بزموت
Polonium	٨٤	٢١٠,٠	Po	بلن	بولونيوم
Astatine	٨٥	٢١١,٠	At	ست	أستاتين
Radon	٨٦	٢٢٢,٠٢	Rn	نر	رادون
Francium	٨٧	٢٢٣,٠	Fr	فر	فرنشيوم
Radium	٨٨	٢٢٦,٠٢٥٤	Ra	د	راديوم
Actinium	٨٩	٢٢٧,٠	Ac	كت	أكتنيوم
Thorium	٩٠	٢٣٢,٠٣٨١	Th	ثو	ثوريوم
Protactinium	٩١	٢٣١,٠٣٥٩	Pa	بكت	بروتكنيوم
Uranium	٩٢	٢٣٨,٩٣	U	يو	بورانيوم
Neptunium	٩٣	٢٣٧,٠٤٨٢	Np	نب	نبتونيوم
Plutonium	٩٤	٢٤٢,٠	Pu	بلو	بلوتونيوم
Americium	٩٥	٢٤٣,٠	Am	مر	أمريشيوم
Curium	٩٦	٢٤٢,٠	Cm	كم	كيوريوم
Berkelium	٩٧	٢٤٣,٠	Bk	بك	بركليوم
Californium	٩٨	٢٤٥,٠	Cf	كف	كاليفورنيوم
Einsteinium	٩٩	٢٥٤,٠	Es	ين	أينشتينوم
Fermium	١٠٠	٢٥٤,٠	Fm	فم	فرميوم
Mendelevium	١٠١	٢٥٨,٠	Md	منف	مندلفيوم
Nobelium	١٠٢	٢٥٤,٠	No	نو	توبليوم
Lawrencium	١٠٣	٢٦٠,٠	Lr	لر	لورنشيوم
Unilquadium	١٠٤	٢٥٧,٠	-	-	أونيلكويديوم
Unilquintium	١٠٥	٢٦٠,٠	-	-	أونيلكونتيوم
Unnilsexium	١٠٦	٢٦٣,٠	-	-	أونيلسكسيوم
Element 107	١٠٧	٢٦٢,٠	-	-	عنصر ١٠٧

١٩٩٩ / ٣١٣٩	رقم الإيداع
977 - 10 - 1217 - 7	I. S. B. N الترقيم الدولى



أ. د مصطفى محمود عمارة

* دكتوراه فى الكيمياء الفيزيائية من جامعة ماريلاند أمريكا ١٩٧٠.
* أستاذ بكلية العلوم - بنين. جامعة الأزهر منذ عام ١٩٨١.
* أستاذ زائر بجامعة الملك عبد العزيز بجدة - المملكة العربية السعودية ١٩٧٨ - ١٩٨٢ : ١٩٨٧ - ١٩٩٢م.
* أستاذ زائر بجامعة أوكلاهوما فى الفترة ١٩٧٣ ١٩٧٥. وبجامعة ميتشجان ١٩٧٧ : ثم بجامعة أوكلاهوما ثانية صيف ١٩٨٧ بالولايات المتحدة الأمريكية.
* مجال التخصص: الدراسات الديناميكية والديناميكا الحرارية للتفاعلات السريعة فى المحاليل، دراسات لعمليات التآكل فى الأحماض، الاتحاد الأيونى وعمليات الميسلة فى المحاليل.
* أشرف على ثلاثين رسالة ماجستير ودكتوراه.
* له أربع مؤلفات فى مجال الكيمياء الفيزيائية والبيئة والعامة، وله أكثر من مائة بحث منشور فى مجالات علمية محلية وعالمية متخصصة.

أ. د أحمد مدحت إسلام

* دكتوراه فى الكيمياء العضوية من جامعة جلاسجو عام ١٩٥٤.
* عمل وكيلا لكلية هندسة الأزهر من ١٩٦٨ . ١٩٧٠.
* عميدا لكلية علوم الأزهر من ١٩٧٠ . ١٩٧٦ ورئيسا لقسم الكيمياء بها حتى ١٩٨٥، وما زال أستاذا متفرغا بها.
* قام بنشر أكثر من ١٠٠ بحث فى المجلات العالمية المتخصصة.
* أشرف على ٢٠٠ رسالة ماجستير ودكتوراه.
* عضو الجمعية الكيميائية المصرية.
* عضو الجمعية الكيميائية بلندن.
* عضو مجمع اللغة العربية.
* عضو الأكاديمية المصرية للعلوم.
* عضو مجلس العلوم الأساسية بأكاديمية البحث العلمى والتكنولوجيا.
* عضو المجمع العلمى المصرى.
* عضو اللجنة الدائمة لترقية الأساتذة.

هذا الكتاب

يتضمن الكتاب عرضا وافيا للمادة فى حالاتها الغازية والسائلة والجامدة، مع تركيز خاص على الغازات من قوانين وعلاقات وخواص، التى ستساعد الطالب الجامعى فى تفهم الكثير من موضوعات الكيمياء الفيزيائية الأخرى التى سوف نستعرضها فى هذا الكتاب.

كما اشتمل الكتاب على دراسة تفصيلية لكل من الاتزان الكيميائى وقوانينه والعوامل المؤثرة فيه سواء كانت الاتزانات غازية أو خليطا من الغاز والسائل أو الغاز والجامد. كما تم تطبيق ذلك على الاتزانات الأيونية وأهميتها فى مجال الكيمياء عامة والتحليل خاصة. كما استعرض الكتاب الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية وتطبيقاتها المختلفة، وكذلك الكيناتيكة الكيميائية والعوامل الحفازة والكيمياء الكهربية والغروانيات وتطبيقات كل من هذه الموضوعات. وقد خصصت ملحقا فى نهاية الكتاب به مسائل وأسئلة، بالإضافة إلى ما تم سرده من مسائل محلولة خاص بكل باب، حتى يساعد الطالب على تفهم المادة العلمية المطروحة.

والمحتوى العلمى يخدم قطاعا طلابيا كبيرا للدارسين فى كليات العلوم والتربية والهندسة والزراعة وإعداديات طب وصيدلة وأسنان. ولقد روعى أن تكون اللغة العربية سهلة والأسلوب العلمى بسيط.

تطلب جميع منشوراتنا من وكيلنا الوحيد بالكويت **دار الكتاب الحديث**